PRONTUARIO

DI

CHIMICA ELEMENTARE

Napoli, Stabilimento tipografico Perrotti, 1869.

PRONTUARIO

DI

CHIMICA ELEMENTARE

MODERNA

PEI MEDICI FARMACISTI E CHIMICI

PER

RAFFAELE NAPOLI
Professore di Chimica organica nella Università di Napoli

COMPLETATA COLLA CHIMICA ORGANICA

DEL DOTTOR L. MALY
Professore nel Liceo medico-chirurgico di Olmutz

TRADOTTA DAL TEDESCO

PEL DOTT. MATTEO CASO

PARTE TERZA



NAPOLI
DOTTOR VINCENZO PASQUALE EDITORE
Strada Salvatore n° 43
1869

ALLA MEMORIA

DEL

PROFESSORE RAFFAELE NAPOLI

PROFONDO CHIMICO ED ONESTO CITTADINO

COLTO DA MORTE PREMATURA

QUANDO

CON ABNEGAZIONE E CORAGGIO LONGANIMI

PROCURAVA DI FONDARE IN NAPOLI

LA MODERNA SCUOLA DI CHIMICA

QUESTA EDIZIONE DELLA CHIMICA ORGANICA DEL MALY

CHE SI PUBBLICA

A COMPIMENTO DELLA SUA OPERA

VINCENZO PASQUALE

CONSACRA

L' EDITORE A CHI LEGGE

Questo terzo volume era destinato a contenere la Chimica organica del compianto Prof. Napoli ed egli già l'avea elaborato ed era tutto premura a limarla, quando gli venne meno immaturamente la vita. Un dolce vincolo di amicizia legandoci a lui, noi non avremmo saputo non rendere un grato officio di affetto alla sua memoria, pubblicando per nostro conto esclusivo la fine del suo lavoro. Ma il manoscritto, della cui esistenza eravamo certissimi, non fu rinvenuto malgrado le molte ricerche che ne facemmo. È perciò che non avendo potuto dar compimento all'opera sua con lavoro suo proprio, per noi si volle almeno tradurre in atto il suo pensiero, che era quello di pubblicare una istituzione compiuta di chimica secondo le ultime vedute della scienza.

E poichè alle nostre premure rispondeva, per comune consentimento de' cultori di Scienze naturali, la chimica organica del Maly, non dubitammo un momento dal farla tradurre dall' originale tedesco ed offerirla ai giovani. È mirabile l' armonia di metodo e di idee che si osserva negli scritti di queste due opere: armonia non difficile a verificarsi fra gli scrittori che lavorano con un medesimo indirizzo. Unirla dunque all' opera del Napoli ci parve cosa utilissima agli Studenti di Scienze mediche e naturali. Dedicandone l'edizione italiana alla memoria di Raffaele Napoli credemmo di adempiere un grato dovere di amicizia e di affetto, che a lui vivente ci legò intima e sincera.

Dott. Vincenzo Pasquale

Dallo studio precedente, sarà apparso chiaro che la scienza non vuol più stabilire recisi confini tra le sostanze che sin qui sono state descritte, e quelle che formano argomento del presente trattato. Le leggi di formazione e di scomposizione sono le stesse tanto per quelle, come per queste; noi spieghiamo la costituzione dei corpi cogli stessi concetti fondamentali e col medesimo scopo, ed in ambi i gruppi, il carattere della combinazione formata spesso è tanto conforme, che noi vi distinguiamo, come per lo innanzi, gli acidi e i corpi basici, e vi ritroviamo nello stesso modo delle sostanze indifferenti, amidi, anidridi, ec.

Se la somiglianza nella costituzione, ed in talune proprietà fisiche, ci ha per lungo tempo sorpresi ; in contraccambio i risultati della scienza più moderna, sono le leggi dell'origine delle sostanze così dette organiche. Da molto tempo si ha l'abitudine, di veder formarsi cogli elementi, i composti così detti minerali ; anzi noi abbiamo giudicato degne di qualche considerazione le affinità scambievoli di un elemento con tutti i precedenti, ed abbiamo quindi bene spesso osservato una diretta capacità di combinazione. In taluni gruppi binarii non raramente potemmo accrescere di uno il numero degli elementi (per esempio $POCl^3$), od unire in un solo due corpi a due elementi.

La maggior parte dei corpi organici contenenti carbonio, sembrò di non voler essere accessibile a queste costruzioni. Una combinazione di tal fatta, la quale appartiene ai corpi da moltissimo tempo conosciuti, si è l'acido acetico allungato, l'aceto. Si ebbe con facilità l'aceto da qualunque liquido contenente spirito di vino, così pure comodamente questo dalle specie di zucchero, ma non si ebbe la potenza di rifar lo zucchero da un'altra combinazione : e si è dovuto ritenere come una sostanza ricavata sia dal succo di barbabietole, sia dalla canna di zucchero.

Egli era possibile retrocedere dall'acido acetico fino allo zucchero, ma con questo la genesi dell'acido acetico trovò la sua fine in un corpo, che per niente era costituito in un modo semplice, come l'acido acetico, e che conteneva tanti elementi quanto questo, cioè carbonio, idrogeno, ed ossigeno.

Non capitò meglio coll' acido benzoico, acido ben cristallizzato della resina di benzoino. Mentre il benzoato dava un amide ed un anidride ecc. con tutti i metalli possibili, non si potè ottenere un atomo di esso, senza la resina di benzoino.

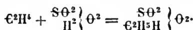
Provenendo lo zucchero, e l'acido benzoico direttamente, lo spirito di vino, e l'acido acetico indirettamente dagli organismi vegetali, ed altri corpi nei quali succedono gli stessi fenomeni, da animali; non deve recar meraviglia se per spiegare unioni facili da un lato, unioni impossibili dall' altro si ammisero forze, e modi di origine differenti.

Ora dopo circa sei lustri, la situazione è diventata più chiara; troviamo delle analogie non più solo nella costituzione, le troviamo anche nella formazione, vi conosciamo una costruzione, una *sintesi* tanto bene, e tanto sicuramente come nelle combinazioni che offre il regno minerale. Come nei corpi i più semplici, una decomposizione deve precedere, per vedere più tardi la composizione, così avviene pure nelle sostanze contenenti carbonio.

Il tempo che era dedicato all'analisi, ossia alla decomposizione, ha fatto luogo ad un tempo di ricerca per via inversa, e con successo; naturalmente però col continuo uso di ciò che l'analisi aveva già effettuato. Questa nuova direzione, che caratterizza la chimica moderna, è la *sintetica.*

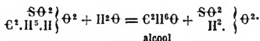
Non possiamo fare a meno di addurre qui degli esempii, e di schiarirli più da vicino, nella importanza della cosa: pei quali esempii, nella disposizione sistematica più tardi non ci ha luogo conveniente. Senza arrivare più innanzi ai corpi totalmente sconosciuti, scegliamo appunto quelli già mentovati, lo spirito di vino, l'acido acetico, e l'acido benzoico.

I gruppi atomici binarii rappresentabili dagli elementi, solfido carbonico, (solfuro di carbonio) ed idrogeno solforato, entrambi si scompongono a contatto di metalli roventi, formandosi un solfido mentre si uniscono carbonio, ed idrogeno. Si dirigono a questo scopo entrambi i corpi in forma gassosa entro un tubo rovente che contiene della limatura di rame. Il prodotto della unione del carbonio, e dell' idrogeno, entrambi esistenti nello stato nascente, in parte è l' etilene. Se questo viene assorbito dall' acido solforico concentrato si ha la formazione di acido etil-solforico.



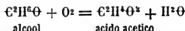
$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix}SO^2\\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\ C^2H^5H\end{matrix}\right\} O^2.$$

Quando quest' ultimo si riscalda con acqua, si scompone, e distilla l'alcool, o spirito di vino concentrato:



$$\left.\begin{matrix}SO^2\\ C^2.H^5.H\end{matrix}\right\} O^2 + H^2O = \underset{\text{alcool}}{C^2H^6O} + \left.\begin{matrix}SO^2\\ H^2.\end{matrix}\right\} O^2.$$

L' alcool per mezzo dell' ossidazione si trasforma molto facilmente in acido acetico.



$$\mathrm{C^2H^6\Theta + O^2 = C^2H^4\Theta^2 + H^2\Theta}$$

alcool — acido acetico

così che dopo ciò dobbiamo cosiderare l' alcool, e l' acido acetico come completamente costruibili da sostanze elementari. Ciò ha grande significato inquantochè entrambe le sostanze generano più che altri corpi, dei derivati pei quali quindi vale la stessa origine dai corpi semplici.

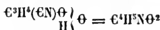
Essi tutti contengono la quantità di carbonio $\mathrm{C^2}$. Ma la sintesi chimica va più oltre. Si può costruire un atomo contenente carbonio in modo, che ci sembri del tutto semplice, per lo meno adesso, che lo conosciamo.

L' etile dà col sodio una combinazione, l' etil-sodico, che per parte sua facilmente si unisce all'anidride-carbonica:



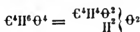
$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\} + \mathrm{C\Theta^2 = C^3H^5Na\,\Theta^2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5\Theta}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

e forma propionato di soda, il sale cioè di un acido che è omologo coll'acido acetico, ma elevato di un gradocirca, per composizione. Da questo momento si fa entrare in combinazioni il radicale cianogeno (vedi l' appendice; Cianogeno), di funzione simile al cloro e che sostituisce tanto l'idrogeno, quanto il cloro, il bromo ec. Tale una combinazione si è l'acido cianopropionico:



$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^4(CN)\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{C^4H^5N\Theta^2}$$

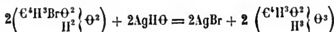
il cui carbonio $\mathrm{C^4}$ è già nella molecola. L'acido cianopropionico bollito colla soluzione di potassa sviluppa ammoniaca, mentre il carbonio del cianogeno s'incorpora quasi al restante carbonio formando acido succinico:



$$\mathrm{C^4H^6\Theta^4} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^4\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

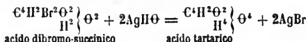
che ritroviamo nel succino.

Se nell'acido succinico si sostituisce col bromo un atomo d'idrogeno, e si fa agire l' acido monobromo-succinico formato sull' ossido d' argento umido, risulta da un lato bromuro di argento, dall'altro una soluzione che contiene l'acido malico:



$$2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^3Br\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2\right) + 2\mathrm{AgH\Theta = 2AgBr} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^3\Theta^2}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)$$

Se l'azione del bromo si fa andare più oltre nell'acido succinico fino a due atomi, allora l'ossido idrato d'argento porta via entrambi gli atomi di bromo, ed abbiamo l' acido tartarico tetraidrico:



$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2Br^2\Theta^2}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\mathrm{AgH\Theta} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^4H^2\Theta^2}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2\mathrm{AgBr}$$

acido dibromo-succinico — acido tartarico

Così dai corpi semplici siamo giunti all' idrogeno solforato ed al solfido carbonico, coll' aiuto di semplici influenze, siamo arrivati a due acidi, ai quali la maggior parte dei frutti debbono il loro sapore acido e che possiamo separare dalle parti le più diverse delle piante, e che perciò si manifestano come veri prodotti dell'attività degli organismi. Se ci potesse riuscire di disporre ancora di più del carbonio, cioè di costruire una molecola anche più complessa, ciò che del resto non è di nessuna importanza per la nostra deduzione, potremmo molto facilmente ottenere la unione dell' acido tartarico coll' alcool in proporzioni convenevoli, onde entrerebbero nell'acido tartarico due etili per la metà dell'idrogeno tipico. L'etere tartarico così originato conterrebbe $C^4 + 2C^2 = C^8$ carbonio.

Un ulteriore esempio di sintesi lo dà l'acido benzoico, corpo ben altrimenti costituito. Come punto di partenza ci servono qui il carbonio, e l'idrogeno. La scintilla che si sprigiona in un atmosfera d' idrogeno tra le punte di carbone genera acetilene C^2H^2.

In un tubo fortemente riscaldato la molecola dell' acetilene si triplica formando il carburo d' idrogeno aromatico la benzina C^6H^6. Questa, in contatto coll'ossido cloro-carbonico, nello stato vaporoso, alla luce del sole vi si combina direttamente formando clorido di benzoile (cloruro di benzoile):

$$\underset{\text{benzina}}{C^6H^6} + COCl^2 = HCl + \underset{\text{clorido di benzoile}}{C^7H^5OCl}$$

che avido di acqua, si trasforma in breve in acido cloridrico ed acido benzoico:

$$C^7H^5OCl + H^2O = HCl + \underset{\text{acido benzoico}}{C^7H^6O^2}$$

Il clorido di benzoile preparato ci dà ulteriore occasione per una sintesi molto più interessante se lo facciamo agire sulla glicocolla.

Relativamente a questa dobbiamo andare un poco più indietro. Se l' acido acetico vien trasformato per mezzo del bromo in un prodotto di sostituzione, che contenga invece di H un atomo di bromo, e se si fa agire quest' acido monobromo-acetico sull' ammoniaca, si avrà la glicocolla $C^2H^5NO^2$:

$$\underset{\text{acido monobromo-acetico}}{\left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right\}O} + NH^3 = HCl + \underset{\text{glicocolla}}{C^2H^5NO}$$

Ora il clorido di benzoile e la glicocolla agiscono, come si è detto, l'uno sull'altra, e formano un acido contenente azoto, l'acido ippurico:

$$\underset{\text{glicocolla}}{C^2H^5NO^2} + \underset{\text{clorido di benzoile}}{C^7H^5OCl} = HCl + \underset{\text{acido ippurico}}{C^9H^9NO^3}$$

Da lungo tempo conosciamo l' acido ippurico come prodotto naturale, si trova in molta copia nell' orina del cavallo (ἵππος dondo il nome) ed in preferenza nelle orine degli erbivori *.

---

* Un altro esempio di tale ricostruzione l' abbiamo ancora nella preparazione dell'urea.

Abbandonando l'argomento della sintesi, riprendiamo l'ultimo esempio, per ulteriormente dimostrare, che fra le sostanze vegetali ed animali troviamo una stretta relazione in modo molteplice, oppure un accordo completo, e che fra entrambe si lascia tanto poco comprovare una differenza specifica, quanto fra le combinazioni minerali, e le organiche in generale.

Le sostanze conosciute come corpi albuminosi s'incontrano tanto in ogni animale, quanto in ogni pianta. L'albumina dell'uovo, quella di certi essudati, del siero del sangue ec., mostrano la più grande somiglianza col corpo che nel bollire i succhi delle piante si separa come albumina coagulata. I grassi, e gli olii grassi sono in tutte le circostanze analogamente costituiti, essendo indifferente se provengono dal tessuto adiposo degli animali, o dai cotiledoni, dalle cellule adipose ec., delle piante; e se gli elementi del grasso son diversi, ci ha non per tanto tra loro una omologia, uno stretto rapporto.

La colesterina, un elemento dei calcoli biliari, e della bile dell' uomo, che cristallizza in fogliette fine perlacee, fu tenuto per lungo tempo caratteristico di questa (χολή, bile) ; si trova pure nel cervello, nel sangue, e ciò che è specialmente interessante per noi, nelle ossa, nel mais, ed in altre parti delle piante. Il *Protagonio* si contiene nel cervello, nei globuli sanguigni, nel liquido seminale, talvolta poi anche negli organi delle piante.

L'acido benzoico si trova non solo in alcune resine vegetali, ma ancora nel castorio, nell'orina degli erbivori, sì fresca che in quella che va in putrefazione ; l'acido succinico sta nel succino (resina vegetale fossile) e nei liquidi morbosi, segnatamente nel siero degli echinococchi. L' essenza di mandorle amare si ottiene facilmente dalle mandorle, dalle foglie, dai rami ec. delle pomacee, ed è pure il prodotto dell'azione di forti mezzi di ossidazione sull' albumina dell' uovo. L' indaco azzurro, che si ricava dal-l'*isatis tinctoria*, dalle specie indigofore, *polygonum tinctorium*, si contiene alle volte nel sudore degli ammalati, e si prepara per lo più dall'orina.

I prodotti vegetali che hanno una composizione ed una costituzione molto simile all'acido urico dell'orina dell'uomo, e degli animali, ci son noti come caffeina, e teobromina. La prima è il principio eccitante del caffè e del the, la seconda quello del cacao.

Lo zucchero di uva che si ottiene facilmente dalla canna di zucchero comune, si trova in taluni frutti, come nei fichi, nelle prugne ec. come pure in più piccola quantità, come elemento normale nel succo muscolare dell'uomo e degli animali, e talvolta, come nella glucosuria, anche a stretta dieta animale è segregato in copia nell'orina.

L'amido comune (amylum) sulla cui presenza nel regno vegetale spesso si fonda l'esclusivo valor nutritivo (per esempio nelle patate, nel sagù ec.) ha un congiunto molto affine, il paramilo, nelle specie d'infusorii, nell'*Euglena viridis;* la cellulosa comune (*cellulosio*) nella tunicina di taluni ascidii.

Si potrebbero aumentare esempii di tal fatta; il resto si attende dalla investigazione. Essi però sono sufficienti ad affermare il nostro concetto sul-

le sostanze consimili vegetali ed animali, ed a rimuovere la congettura di una diversità specifica.

Se ci ricorderemo, che dall'anidride carbonica, dall'acqua, e dall'ammoniaca coll'aiuto delle sostanze dei semi, la pianta si costruisce il suo corpo, mentre i mezzi nutritivi dell'animale son di ben altra specie, molto più complicati, e se ad onta di ciò ritroviamo in tutte e due le specie di organismi delle combinazioni intermedie eguali, basta questa riflessione, per concepire che le loro maniere di formazione debbono esser diverse.

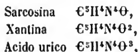
Le specie di zucchero debbono formarsi nell' animale per una serie di processi, che son diversi da quelli, sotto l' influenza dei quali si appalesa lo zucchero nei succhi vegetali. In questi si organizza la molecola di esso dall' anidride carbonica, e dall' acqua per mezzo di un processo, che ci è ancora ignoto, nel corso del quale però il carbonio dell'anidride carbonica senza dubbio subirà progressivamente un aumento. Perciò i fatti nelle piante debbono essere in preferenza sintetici, ed in ragione che la sintesi artificiale fa dei progressi, debbono così dilucidarsi anche quelli.

Tutto il contrario avviene nel ricambio materiale degli animali : le cose ingerite (per esempio le sostanze albuminose) sono qui molto più complicate delle cose eliminate, ed anche dei prodotti intermedii accumulati in qualche luogo, per esempio, dello zucchero. Cogli esempii soprallegati della costruzione molecolare artificiale, sebbene la natura agisca in generale, con affinità meno energichè, pur ci facciamo un' idea discretamente approssimativa dei fatti sintetici nei vegetali; bisogna, ora che noi ci formiamo consimile idea sulle scomposizioni.

In quanto a ciò siamo ancora assolutamente poco inoltrati, segnatamente se si tratta di spiegare le prime vie che la natura tiene per semplificare le molecole elevate. Le ricerche artificiali fatte colle molecole dell' albumina dapprima non danno alcun risultato ad influenze deboli, mentre con azioni più forti il tutto si scompone in corpi semplici senza prodotti intermedii distinti. L'ozono, al quale dobbiamo assegnare una parte importante nei processi di ossidazione nel sangue, scompone taluni corpi, per es. l'acido urico in presenza degli alcali, nello stesso modo come questo acido si scompone nell'organismo quando si prende, all'opposto l'influenza dell'ozono sui corpi albuminosi nelle ricerche artificiali non dà luogo ad una decisa disunione, ma non oltrepassa la formazione dei corpi a forma di peptoni.

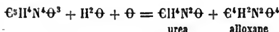
La cooperazione di quei mezzi, che cagionano nel sangue, e principalmente nel corpo animale la decomposizione lenta, e progressiva, ci è adunque completamente ignota ; ne conosciamo solo gli effetti nelle parti componenti dei prodotti di separazione, e delle sostanze intermediarie altre volte incontrate in diversi organi.

Un bello esempio dell'aumento progressivo dell' ossigeno vien dato dai tre corpi che si trovano nell'organismo animale :


Sarcosina $\mathrm{C^5H^4N^4O}$,
Xantina $\mathrm{C^5H^4N^4O^2}$,
Acido urico $\mathrm{C^5H^4N^4O^3}$,

che si possono considerare separati spontaneamente per mezzo dell'ossida-

zione. Nell' acido urico si raggiunge quasi il massimo grado di ossidazione, agendo ulteriormente su di esso i corpi che cedono ossigeno, comincia la decomposizione:



$$C^5H^4N^4O^3 + H^2O + O = CH^4N^2O + C^4H^2N^2O^4$$

urea alloxane

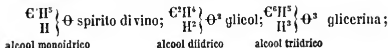
In tale vicissitudine di ossidazione, e di decomposizione si può percorrere una lunga serie di processi organici, fino alla formazione di quelle combinazioni, semplici per la maggior parte, che sono dall'organismo eliminate come inservibili.

In esse deve necessariamente ricomparire, posto una volta il bilancio fra l'esito e l'introito delle materie, tutto l'alimento. Difatti accurate e difficili investigazioni han posto in chiaro che *tutto l' azoto* del cibo si ritrova nella orina, e negli escrementi solidi, e *tutto il carbonio* si trova in questi e nelle secrezioni gassose dei polmoni e della cute.

Prima della descrizione sistematica del corpo di questo libro, dobbiamo far menzione di taluni caratteri generali dei gruppi che spesso troviamo, e che hanno le stesse proprietà, come gli acidi, le anidridi, le amidi, le basi ecc. Son questi gli *alcooli*, gli *eteri*, gli *eteri composti*, inclusivi gli *acidi vinici* (acidi eterei), gli *aldeidi*, e gli *acetoni*.

I. *Alcooli* — Prendono il nome dall'alcool ordinario (spirito di vino) che si può considerare come il loro rappresentante principale. Tutte le sostanze omologhe allo spirito di vino sono alcooli; anzi appartengono a questa classe i glicoli ed i suoi omologhi, l'alcool fenilico e gli omologhi, taluni corpi che stanno isolati, come l'alcool cinnamico, la colesterina, finalmente le specie di zucchero. In quanto alla loro costituzione è da osservarsi ciò che segue:

1. Essi derivano dal tipo acqua, per esempio:



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \text{ spirito di vino; } \left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 \text{ glicol; } \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \text{ glicerina;}$$

alcool monoidrico — alcool diidrico — alcool triidrico

secondo il dualismo adunque sono degli ossidi idrati, per esempio C^4H^5O,HO.

2. Non contengono azoto; i radicali non contengono ossigeno, questi adunque sono dei carburi d'idrogeno.

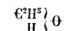
3. Il loro idrogeno tipico regolarmente si sostituisce con molta facilità dai radicali acidi, difficilmente dai metalli; perciò si avvicinano più alle basi (idrossidi dei metalli) dalle quali però si distinguono per la mancanza della reazione alcalina, per una serie di proprietà fisiche, e per la capacità di combinazione istantanea, e mai completa. (Vedi più sotto negli eteri composti).

4. Per mezzo dell'ossidazione si trasformano in acidi, in modo che ad ogni alcool corrisponde un determinato acido; gli acidi degli alcooli omologhi sono omologhi tra loro.

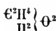
Gli alcooli specialmente i monoidrici, e quelli che contengono poco carbonio sono ordinariamente dei liquidi volatili, incolori, di odore piacevole, spesso combustibili; i poliidrici sono pure talvolta liquidi (per esempio la glicerina) ma spesso però sono solidi cristallini, per esempio le specie zuccherine.

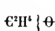
I colori vegetali non sono alterati da essi.

2. Gli eteri stanno agli alcooli, come gli ossidi agli idrossidi:


alcool etilico


etere etilico

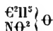

glicol

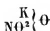

etere del glicol

sono quindi gli ossidi dei radicali che si trovano negli alcooli. Gli eteri degli alcooli monoidrici contengono due volte il radicale, quelli diidrici lo contengono una volta.

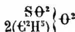
Raramente gli eteri son gassosi, per lo più son dei liquidi scorrevoli, incolori, e volatili, con odore etereo, e facilmente accensibili. Si conoscono pure taluni eteri solidi. Non agiscono sul tornasole. Gli eteri corrispondenti ad una serie di alcooli omologhi sono naturalmente omologhi tra loro.

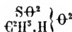
3. *Eteri composti ed acidi eterei*—Si è detto che negli alcooli i radicali acidi fanno le veci dell'idrogeno tipico. Per questa sostituzione si hanno gli eteri composti, che perciò corrispondono ai sali neutri:

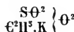

etere nitro-etilico


nitrato potassico

Son possibili gli eteri composti neutri ed acidi cogli acidi diidrici; gli eteri composti acidi si chiamano pure acidi eterei, e contengono una, o due parti d'idrogeno che si può sostituire coi metalli, per esempio;

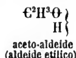

etere etil-solforico
neutro

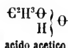

etere etil-solforico
acido


etil-solfato
potassico

Gli eteri composti son dei liquidi scorrevoli, volatili, spesso di grato odore, di reazione neutra. Gli eteri acidi reagiscono come acidi.

4. *Aldeidi* — Gli aldeidi sono gli idruri dei radicali acidi; sono quindi acidi con meno ossigeno:



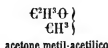


Molto facilmente e molto ordinariamente si trasformano, coll'aggiunta dell'ossigeno, in acidi. Per parte loro nascono per mezzo della ossidazione degli alcooli, sicchè gli aldeidi si debbono definire come prodotti intermedii fra gli alcooli, e i rispettivi acidi.

I radicali carburi d' idrogeno degli alcooli in seguito della sostituzione dell'idrogeno dalla quantità equivalente di ossigeno si trasformano nei radicali, che si trovano di bel nuovo nel rispettivo aldeide, e nel rispettivo acido.

Gli aldeidi sono la maggior parte fluidi, e volatili, facilmente prendono ossigeno, per conseguenza agiscono riducendo, ed hanno la proprietà di formare da una parte coll' ammoniaca, dall' altra coi bisolfiti alcalini, delle combinazioni cristallizzabili.

5. *Acetoni* — Questi son eguali agli eteri composti, meno l'ossigeno, per cui contengono nel tipo idrogeno, un radicale acido, ed un radicale alcoolico, per esempio:



Si combinano coi bisolfiti alcalini per fare delle combinazioni cristallizzate, come gli aldeidi.

Nella descrizione speciale che segue ci serviremo di questa ripartizione:

I. *Corpi grassi*, nei quali il valore di affinità dei radicali si computa pel carbonio colla formola 2n +2.

II. *Combinazioni con meno idrogeno*, che in quanto alla loro natura chimica, alle serie omologhe ec. si accostano ai corpi grassi, ma generalmente contengono in meno H² incirca.

III. *Corpi aromatici* con €⁶ per lo meno e colla disposizione degli atomi di carbonio, indicata dalla forma schematica dei carburi €⁶H⁶ (vedi nell'appendice, Carburi).

A questi gruppi principali che son fondati sulla loro costituzione intima, vi aggiungiamo:

IV. I glucosidi;
V. Le resine;
VI. Le canfore;
VII. Gli alcaloidi;
VIII. Le materie coloranti;
IX. Gli albuminoidi;
X. I prodotti di decomposizione degli albuminoidi, nell'interno dell'organismo.

I. — Corpi grassi.

La diagnosi dei corpi grassi sta nella disposizione del carbonio che si esprime per mezzo della formola $2n+^{2}$. Un radicale ad un equivalente di un corpo grasso è adunqne generalmente $CnH^{2}n+^{1}$, uno a due equivalenti è $C^{n}H^{2n}$, uno a tre equivalenti $CnH_{2}n-1$ ec. Se l' idrogeno è in parte sostituito da una quantità equivalente di ossigeno, ne risultano dei radicali ossigenati, mentre i menzionati più sopra rappresentano dei radicali *privi di ossigeno*. Queste condizioni, il valore equivalente dei radicali e del tipo, nei quali compariscono, danno dei punti di appoggio sufficienti per la classificazione dei corpi grassi. Abbiamo quindi il seguente prospetto:

A. con radicali ad un equivalente.

I. privi di ossigeno		II. Contenenti ossigeno	
(*a*. del tipo idrogeno)			
1. Radicali; per es.	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}$	1. Acidi per es. .	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\H\end{matrix}\right\}O$
2. Idruri »	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\H\end{matrix}\right\}$	2. Anidridi . .	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\C^{2}H^{3}O\end{matrix}\right\}O$
3. Cloridi »	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\Cl\end{matrix}\right\}$	3. Aldeidi . . .	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\H\end{matrix}\right\}$
4. Bromidi »	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\Br\end{matrix}\right\}$	4. Cloridi, bromidi, e jodidi per es.	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\Cl\end{matrix}\right\}$
5. Iodidi »	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\J\end{matrix}\right\}$	5. Eteri composti	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\C^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}O$
6. Cianidi »	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\C\,N\end{matrix}\right\}$	6. Acetoni . . .	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\C\,H^{3}\end{matrix}\right\}$
7. Derivati metallici ad un equivalente	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{5}\\Ka\end{matrix}\right\}$	7. Amidi . . .	$\left.\begin{matrix}C^{2}H^{3}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

(*b.* del tipo acqua)

8. Alcooli . . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Θ$

9. Eteri . . . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}Θ$

10. Mercaptani . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}S$

11. Solfidi . . . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}S$

12. Derivati metallici a due equivalenti $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}Zn$

13. Eteri composti . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ NΘ^2\end{matrix}\right\}Θ$

(*c.* del tipo ammoniaca)

14. Basi di azoto . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ H^2\end{matrix}\right\}N$

15. Basi di fosforo, di arsenico, e di bismuto . . . . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^5\\ Є^2H^5\\ Є^2H^6\end{matrix}\right\}P$

B. con radicali a due equivalenti.

I. Privi d'ossigeno.

1. Radicali per esem. $Є^2H^4$
2. Cloridi ec. . . $Є^2H^4Cl^2$
3. Alcooli. . . . $\left.\begin{matrix}Є^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}Θ^2$
4. Eteri . . . . $Є^2H^4\}Θ$
5. Eteri composti $\left.\begin{matrix}Є^2H^4\\ 2(Є^2H^3Θ)\end{matrix}\right\}Θ^2$
6. Amidi . . . . $\left.\begin{matrix}(Є^2H^4)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}N^2$

II. Contenenti ossigeno.

1. Acidi della for. gen. p. es. $\left.\begin{matrix}Є^nH^{2n}—^2Θ\\ hH\end{matrix}\right\}Θ^2$
2. Ac. di amina $\left.\begin{matrix}H^2\}N\\ Є^nH^{2n}—_2Θ\\ H\end{matrix}\right\}Θ$
3. Acidi della formola gen. $\left.\begin{matrix}Є^nH^{2n}—^4Θ^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Θ^2$

C. con radicali a tre equivalenti.

I. Privi di ossigeno.		II. Con ossigeno.	
1. Cloridi ec. per es.	$\text{Є}^3H^5.Cl^3$		
2. Alcooli. . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^5\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	1. Acido glicerico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^3\Theta\\ h^2H\end{matrix}\right\}\Theta^3$
3. Eteri composti	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^5\\ (\text{Є}^2H^3\Theta)^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	2. Acido malico .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^4H^3\Theta^2\\ h.H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$

D. con radicali a quattro equivalenti.

1. Natura alcoolica;
2. Natura acida.

E. con radicali a sei equivalenti.

1. Natura alcoolica;
2. Natura acida.

A. I. — *Corpi grassi con radicali ad uno equivalente senza ossigeno* $\text{Є}nH^{2n+1}$.

I radicali finora ammessi, e di questa categoria sono:

1. Metile . . .	$\text{Є}\,H^3$	7. Enantile . .	$\text{Є}^7\,H^{15}$
2. Etile	Є^2H^5	8. Caprile. . .	$\text{Є}^8\,H^{17}$
3. Propile . . .	Є^3H^7	9. Cetile . . .	$\text{Є}^{16}H^{33}$
4. Butile . . .	Є^4H^9	10. Cerile . . .	$\text{Є}^{27}H^{55}$
5. Amile . . .	Є^5H^{11}	11. Miricile. . .	$\text{Є}^{30}H^{61}$.
6. Caproile. . .	Є^6H^{13}		

α) Combinazioni del tipo idrogeno.

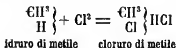
Di queste si è già parlato nella parte generale. (Vedi I e II parte Napoli).

1. Le combinazioni che nascono dalla loro reciproca saturazione, ed
2. i loro idruri (serie del gas delle paludi) appartenenti entrambi ai corpi della più semplice struttura come carburi d'idrogeno.

3, 4, 5. Cloridi, Bromidi, Jodidi: $\left.\begin{matrix}\text{Є}nH^{2n+1}\\ Cl\end{matrix}\right\}$ ecc.

Si formano:

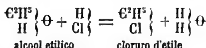
a) facendo agire il cloro sugli idruri, per esempio:



$$\left.\begin{matrix}\text{Є}H^3\\ H\end{matrix}\right\} + Cl^2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}H^3\\ Cl\end{matrix}\right\} HCl$$

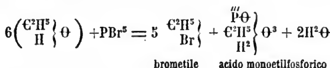
idruro di metile — cloruro di metile

b) facendo agire sugli alcooli gli idracidi, per esempio:



Adatti segnatamente per le combinazioni cloriche.

c) Gli jodidi, ed i bromidi si ottengono immediatamente coll'azione contemporanea del bromo e del fosforo, o dell'jodio col fosforo sugli alcooli. Si scioglie l'aloide nell'alcool, vi si mette lentamente il fosforo in piccoli pezzi, e si distilla. Durante la distillazione il liquido si scolora, mentre succede l'azione reciproca il fosforo dà un bromido (PBr^5) od un jodido (PJ^5) i quali a lor volta agiscono sull'alcool, per esempio:



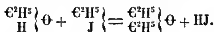
I corpi di questo gruppo raramente son gassosi, come il clorometile (punto di ebollizione — 21° C.), sono ordinariamente dei liquidi per lo più incolori, di odore aromatico-etereo, pochissimo solubili nell'acqua, ma si mescolano cogli alcooli, cogli eteri ecc. in tutte le proporzioni. I cloridi hanno un peso specifico basso, i bromidi, e specialmente gli jodidi lo hanno alto. Il bromuro di cetile, ed il joduro di cetile son solidi (punto di fusione 15° e 22° C) e non sono volatili. La molecola di 2 volumi di vapore espressa colla formola generale suddetta è uguale in tutti gli altri.

Si ottiene facilmente il cloruro di metile $\text{Є}H^3.Cl$ facendo agire l'acido solforico, ed il sale comune sull'alcool metilico. È gassoso, di odore etereo, ed è interessante, perchè si può provare in esso colla sostituzione dell'idrogeno, mediante il cloro, un semplice passaggio da radicali ad uno equivalente in quelli di due, e tre equivalenti: $\overset{''}{\text{Є}}H^2.Cl^2$ e $\overset{'''}{\text{Є}}H.Cl^3$. Quest'ultimo corpo è il noto cloroformio. Da una ulteriore sostituzione risulta il doppio cloruro di carbonio $\text{Є}Cl^4$.

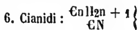
Il *cloruro di etile* $\text{Є}\,H^5.Cl$ bolle a 11° C.

Il preparato conosciuto come *spirito di etere clorato* ottenuto dalla distillazione dell'alcool in presenza del manganese, del sal comune, e dell'acido solforico, è un miscuglio di sostanze eteree, fra le quali si trova pure un poco di cloruro di etile.

Bromuro di etile C^2H^5,Br. La preparazione come sopra. Liquido di odore etereo, bolle a 40°. 7 C. e brucia con fiamma verdognola. Questo ed il corpo seguente sono di una grandissima importanza per la chimica pratica, poichè per loro mezzo l'idrogeno è sostituito dall'etile negli altri corpi. Così per esempio l'alcool si trasforma negli eteri per questa sostituzione:

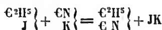


Joduro d' etile C^2H^5.J. La preparazione come sopra. Peso specifico 1,946 ; punto di ebollizione 72°·2 C., solubile nell' alcool, da cui è separabile coll'acqua in gocciole oleose. Di odore speciale ed esposto alla luce, diventa rosso-giallo per la separazione del- l'Jodio, del quale può sciogliere una grande quantità.



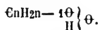
Si conoscono dal cianometile fino al cianamile, ed ancora la combinazione di cetile.

Si preparano riscaldando i bromidi, e gli jodidi col cianato di potassa :

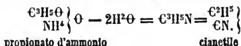


In vece del primo si può prendere pure il sale di acido solfoetilico, per esempio: $\left.\begin{matrix} SO^2 \\ K.C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2$

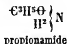
2. Sottraendo l'acqua mediante l'anidride fosforica dai sali di ammonio dall'acido più clevato di C della formola:



per esempio dal propionato-ammonico si forma il cianetile:



Se la sottrazione dell'acqua non va tant'oltre, ma si toglie solo H^2O, ne risultano amidi, e nel caso suddetto:

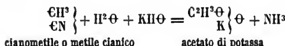


se questo cede un'altra volta una molecola di acqua, rimane il gruppo co-

me sopra C^3H^5N, che possiamo figurarci come appartenente allo stesso tipo dell' amide propionica $C^3H^5\}N$.

Questo modo di concepire trova il suo appoggio in ciò, che realmente i cianidi dei quali parliamo sviluppano ammoniaca cogli alcali caustici. Sono adunque secondo la formazione N°. 1 Cianidi, secondo la formazione N°. 2 Nitrili. Nel primo caso ci abbiamo un radicale ad uno equivalente, nel secondo un radicale a tre equivalenti. Ci imbatteremo anche più spesso che in questo caso, in corpi ai quali possiamo dare una diversa costruzione molecolare, secondo che consideriamo l' una o l'altra eguaglianza di composizione o di scomposizione.

La reazione più importante dei cianidi, che dobbiamo qui allegare è la influenza degli alcali caustici all'ebullizione, nel qual caso si sviluppa ammoniaca, ed il C del cianogeno s' incorpora quasi al radicale alcoolico colla formazione di un acido, che si salifica : *Sintesi degli acidi grassi ;* per esempio:



$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CN\end{matrix}\right\} + H^2O + KHO = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + NH^3$$

cianometile o metile cianico — acetato di potassa

La maggior parte dei cianidi alcoolici sono dei liquidi incolori poco solubili nell'acqua, facilmente solubili nell'alcool. Il cianocetile è solido. In particolare non offrono alcuno ulteriore interesse.

7. *Derivati metallici ad uno equivalente.*

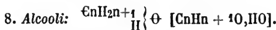
Appartengono a questa categoria l'etile-potassico, e sodico:



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}$$

i quali però sono solamente conosciuti nella combinazione collo zincoetilo. Si accendono all'aria, e sono importanti come materiale per una sintesi molto interessante (Vedi pag. 3).

β. Combinazioni del tipo acqua.



8. *Alcooli:* $\left.\begin{matrix}CnH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\}O$ [CnHn + 1O,HO].

I seguenti alcooli sono per la maggior parte i punti di partenza delle rimanenti combinazioni cogli stessi radicali ; rappresentano una delle serie omologhe le più belle, e conosciute da più lungo tempo, ed insiememente rappresentano quei corpi, sullo studio efficace ed indefesso dei quali si è costituita essenzialmente la chimica moderna.

La serie è questa :

NOMI	Formole	Peso molec.re	Punto di ebullizione	Sostanze nelle quali si contengono
1. Alcool metilico (spirito di legno)	$\left.\begin{matrix}\text{Є}H^{3}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	32	60—66,5°	Nei prodotti della distillazione secca del legno.
2. Alcool etilico (spirito di vino)	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{2}H^{5}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	46	78°	Nei liquidi zuccherini fermentati.
3. Alcool propilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{3}H^{7}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	60	96°	Nei prodotti della fermentazione della apalanchina.
4. Alcool butilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{4}H^{9}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	74	109°	Nel melazzo di barbabietole fermentato.
5. Alcool amilico (fermentolio)	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{5}H^{11}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	88	130—134°	Si manifesta insieme allo spirito di vino, ed è nello spirito di patate.
6. Alcool caproilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{6}H^{13}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	102	148—154°	Si contiene nei prodotti della distillazione del carbon fossile, e si ottiene dagl' idruri del petrolio americano.
7. Alcool enantilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{7}H^{15}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	116	178,5°	Nei prodotti della distillazione dell' olio di ricino e del fermentolio; e si ottiene dal petroliò di America.
8. Alcool caprilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{8}H^{17}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	130	178—180°	Insieme coi due precedenti.
9. Alcool cetilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{16}H^{33}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	242	344°	Preparabile dallo spermaceto (acido palmitico, cetilati).
10. Alcool cerilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{27}H^{55}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	396	?	Si ottengono dalla cera chinese, e dalla cera delle api.
11. Alcool miricilico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^{30}H^{61}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Θ}$	438	?	

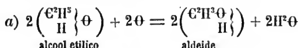
Una gran parte di questi alcooli son prodotti di fermentazione; taluni poi son separati dai liquidi fermentati per mezzo di una distillazione molte volte frazionata. Altri si contengono nei prodotti della distillazione secca, ed i primi e gli ultimi tre son ottenuti trattando lo spermaceto, e la cera cogli alcali caustici.

Un modo di formazione effettuato artificialmente per più alcooli è quello per mezzo del carburo d'idrogeno respettivo $\mathrm{C}nH^2n$ (Vedi nell'appendice, Carburi). Questi sono assorbiti dall'acido solforico concentrato, allungati poi coll'acqua e distillati, danno l'alcool nel recipiente.

Gli alcooli scarsi di carbonio sono dei liquidi incolori di diverso odore etereo, perfettamente volatili senza alterazione; lo spirito di legno, e l'alcool si sciolgono nell'acqua; non così gli altri. Il punto di ebullizione per ogni $\mathrm{C}H^2$ cresce di circa 19° C. Gli ultimi tre alcooli son solidi alla temperatura ordinaria; l' alcool cetilico è volatile senza scomporsi, gli altri due no. I loro punti di fusione crescono in ragione del peso molecolare.

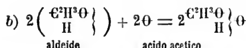
Fra le metamorfosi degli alcooli ne alleghiamo le seguenti:

1. Dall'azione dei mezzi di ossidazione ne nascono degli aldeidi e degli acidi (passaggio dei radicali privi di ossigeno, in quelli che ne hanno) restando immutati il carbonio, ed il valore della sostituzione, per esempio:



$$a)\ 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + 2\Theta = 2\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2H^2\Theta$$

alcool etilico — aldeide



$$b)\ 2\left(\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2\Theta = 2\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$$

aldeide — acido acetico

Nel primo momento dell'azione ossidante sarà eliminato l'idrogeno, nel secondo entra l'ossigeno.

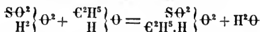
L'ossidazione degli alcooli si effettua quando si distillano con acido nitrico, o con acido solforico allungati e manganese, o con acido cromico; o quando vi si fa agire la spugna di platino. L'acido acetico è pure un risultato di un processo di fermentazione, mediante il Mycoderma aceti (fermentazione acetica).

2. L'influenza degli idracidi, o del bromuro di fosforo, o del joduro di fosforo dà bromidi, cloridi, e jodidi (vedi pag. 13).

3. Il cloro, il bromo ed il jodo danno, svolgendo idracidi corrispondenti, dei prodotti di sostituzione.

4. Trattando gli alcooli con acidi liberi, nascono gli eteri composti. Se gli acidi sono meno forti, sarà accresciuta l' affinità dei

primi dalla presenza degli acidi solforico, o nitrico. Per esempio; mescolato l'alcool con acido solforico freddo si ha acido etil-solforico:



$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O=\left.\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5.H\end{matrix}\right\}O^2+H^2O$$

Per la preparazione dell'acido benzo-etilico si mescola coll'acido solforico l'acido benzoico sciolto nello spirito di vino, e si distilla.

4. Coll'azione dell'acido solforico, e fosforico ec. concentrati, a temperatura più elevata si formano gli eteri (vedi questi) e se l'acido solforico eccede di molto si formano i carburi d'idrogeno corrispondenti CnH^2n (Vedi nell'appendice, Carburi).

1. Alcool metilico $\left.\begin{matrix}CH^3\\ \text{(Spirito di legno) } H\end{matrix}\right\}O$ [idrato di oss. di metile C^2H^3O,HO]

L'acido pirolegnoso grezzo, il prodotto della distillazione secca del legno, è il materiale per la preparazione di quest'alcool. Se ne distilla $^4/_{10}$ e questo si rettifica ripetutamente colla calce caustica fino a che il distillato sia completamente solubile nell'acqua. S'impedisce la decomposizione in acido metil-ossalico, mediante la distillazione sulla calce spenta.

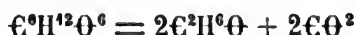
È liquido facilmente mobile, che odora come l'alcool ordinario, brucia con fiamma pallida, si mescola coll'acqua, e collo spirito di vino in tutte le proporzioni, e mostra la più grande somiglianza con quest'ultimo come solvente.

I mezzi di ossidazione tramutano l'alcool metilico in acido formico.

2. Alcool etilico $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ [ossido idrato di etilo C^4H^5O,HO]

Perchè esso si trova nei liquidi zuccherini fermentati, e quindi in talune bevande, come il vino ec., fin dagli antichi tempi si conosceva l'alcool nello stato impuro allungato. Dopo il perfezionamento degli apparecchi distillatorii, si osservò, che il primo distillato del vino era accensibile — Spirito di vino. La vera scoperta deve ascriversi al 13° secolo.

La sorgente principale della sua formazione si è la decomposizione (o fermentazione) posta in atto nelle soluzioni zuccherine dalla vegetazione di un'alga speciale (lievito di birra), sulla qual cosa, parlando dello zucchero, allegheremo ciò che le riguarda più da vicino. La scomposizione dello zucchero (zucchero d'uva) che ne succede si può esprimere colla equazione:



$$C^6H^{12}O^6=2C^2H^6O+2CO^2$$

quantunque non è abbastanza esatta, trovandosi in ogni liquido

fermentato insieme ai prodotti principali della fermentazione, all'alcool, ed all'anidride carbonica, delle piccole quantità di glicerina, e di acido succinico. Di più si forma un poco di alcool in certe fermentazioni di mannite, di dulcite, di glicerina, di zucchero di latte, e di gomma.

Vedi a pag. 2 per la sintesi dell'alcool dall'etilene.

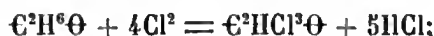
L' estrazione dell' alcool è una separazione di esso dai liquidi fermentati per mezzo della distillazione. Passa con esso però dell'acqua, ed un poco di alcool amilico (spirito di patate o *fermentolio*). Questo si può sottrarre dal distillato col carbon vegetale, mentre si diminuisce la quantità dell'acqua con nuove distillazioni su calce viva. Lo spirito di vino del commercio (alcool acquoso) contiene il 90 per cento di alcool etilico. Si possono sottrarre le ultime piccole quantità d' acqua trattandolo con sostanze igroscopiche, colla calce, col carbonato secco di potassa, o col vitriolo azzurro deacquificato. Quest'ultimo rende visibile l'acqua, perchè unendosi ad essa diviene azzurro. L' alcool acquoso, messo in una vescica animale chiusa, si concentra, perchè l' acqua passa attraverso la vescica, e si evapora, e l'alcool no. Quello privo completamente di acqua dicesi alcool assoluto.

Proprietà — L'alcool etilico puro è un liquido mobilissimo, incolore, di odore spiritoso rinfrescante, e di sapore riscaldante. Peso specifico a 14° C=0,7982, per conseguenza molto meno di quello dell'acqua. Brucia molto facilmente con fiamma appena percettibile, ed a qualunque temperatura non diviene mai solido. Si scioglie nell'acqua, negli eteri semplici, e composti, nella maggior parte dei carburi d'idrogeno ec. scioglie facilmente le resine, gli alcaloidi, ed altre sostanze vegetali; il iodio colorandosi in bruno (tintura jodica), il bromo, il fosforo, piccole quantità di grassi, di solfo ec. e precipita molti carbonati, e solfati dalla loro soluzione acquosa.

Spesso è necessario di determinare la quantità di alcool che si contiene nello spirito di vino. Poichè le proprietà chimiche non danno prontamente alcun mezzo semplice per conseguire questo scopo, si mette a profitto esclusivamente il peso specifico. In generale questo è tanto più piccolo per quanto più forte è lo spirito di vino, ma non è esattamente proporzionale alla quantità di alcool, perchè, mescolandosi questo coll'acqua ha luogo una *contrazione* (diminuzione di volume). Si ha il maximum della condensazione quando son mescolati 52°3 vol. di alcool con 47,°,7 di acqua a 15° C. Allora si hanno invece di 100 vol. di spirito di vino, solo 96,35 vol. Coll'esperienza adunque si è ricavato a qual quantità per cento di alcool corrispondono certi pesi specifici, e questi si sono riuniti in tavole. Tali tabelle si trovano nella maggior parte dei manuali. Per render-

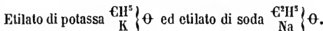
le inservibili furono costruiti gli *Areometri* (alcoolometri) le scale dei quali mostrano direttamente il tanto per cento *.

A temperatura molto elevata l'alcool dà diversi prodotti, fra gli altri taluni della serie dei carburi aromatici. Coll' ossidazione si trasforma in acetaldeide, ed acido acetico. Per conseguir questo basta la presenza dell'aria nello spirito di vino non puro, ma è sufficiente se oltre ad essa ci ha pure delle altre sostanze azotate, come nel vino (l' inacidimento del vino). Il cloro agisce vivamente sull'alcool specialmente alla luce solare, e produce la formazione dell'aldeide triclorato come prodotto principale:



$$C^2H^6O + 4Cl^2 = C^2HCl^3O + 5HCl;$$

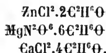
in seguito si formano il cloro-etile ed altri corpi per l'acido cloridrico che vi si presenta. Dalla distillazione col cloruro di calce, e coll' acqua si ha il cloroformio. Posti nell'alcool assoluto si sciolgono sviluppando l'idrogeno tipico il potassio ed il sodio:



Etilato di potassa $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O$ ed etilato di soda $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O$.

Tutti e due sono chiaramente cristallizzabili, e si scompongono coll'acqua.

L'alcool assoluto dà delle combinazioni che cristallizzano con alcuni sali, per esempio:



$$ZnCl^2.2C^2H^6O$$
$$MgN^2O^6.6C^2H^6O$$
$$CaCl^2.4C^2H^6O.$$

In essi l'idea della struttura acquosa dell'alcool trova una espressione reale, poichè esso vi sostituisce in certe modo l' acqua di cristallizzazione.

Usi — L' alcool serve nella farmacia per preparare le *tinture* e gli *spiriti*. Questi sono delle soluzioni di diversi corpi nello spirito, per esempio spirito saponato, spirito canforato ec., oppure è distillato lo spirito su certe parti vegetali, dalle quali allora si comunica qualche cosa di etereo ad esso che gli dà un odore particolare. Tali preparati ancora delle antiche

* Non deve dimenticarsi, che una determinazione alcoolimetrica è servibile solo quando non ci ha altri corpi, oltre l'alcool, e l'acqua.

farmacopee sono per esempio: lo spirito di angelica, l'aromatico, lo spirito di ginepro, di lavanda ec.

Le tinture si preparano facendo digerire delle parti dei vegetali ridotte in frantumi collo spirito ; e contengono tutte quelle sostanze vegetali che son solubili nell'alcool.

Nelle officine per lo più si ha lo spirito di tre specie di forza. 1. Lo spirito di vino rettificatissimo con 90 vol. per cento di alcool ; 2. Lo spirito di vino rettificato con 80 per 100 di alcool; 3. E lo spirito di vino rettificato diluito, con 60 per 100 di alcool.

Come mezzo combustibile lo spirito ordinario è adoperato svariatamente in taluni luoghi, ed anche il suo omologo, lo spirito di legno. Hanno la preferenza sulla maggior parte degli altri materiali combustibili, perchè bruciano senza carbonizzare il lucignolo, e non fanno fuliggine. È usato ancora per la conservazione delle preparazioni anatomiche (parti molli). Come mezzo solvente funziona nella chimica tecnica, come cristallizzante, come mezzo atto a preparare gli estratti, le vernici ecc. Esso è conosciuto fin dai tempi i più remoti come elemento delle bevande fermentate (le bevande così dette spiritose); e annoveriamo in questo luogo l' acquavite, il vino, il sidro, la birra.

L' acquavite è la più ricca di alcool. Secondo il materiale, dal quale è preparata, si ha l' acquavite di patate, di grano, l' Arrak (dal succo della palma) ec. Poichè le sostanze amilacee si trasformano facilmente in zucchero, e questo dà l'alcool, così in questa fabbricazione valgono molte sostanze vegetali. Se vi si aggiunge zucchero, e sostanze aromatiche si hanno i liquori, il rulm ec.

Il vino è il succo dell' uva fermentato. Infranta l'uva, si lascia il succo in vasi aperti con la vinaccia o senza, e col contatto dell'aria, colle spore, a spese delle sostanze albuminose del succo, vi si formano delle cellule di fermento, che tosto avviano la fermentazione. Si otterrà il vino giallo dalle uve verdi, il vino rosso poi da quelle azzurre (per gli acidi del succo). Quando è finita la fermentazione principale, il vino si mette nelle botti, dove pure ha luogo una fermentazione lenta, e che dura lunga pezza.

Gli elementi principali del vino sono oltre l'acqua:

Alcool	Zucchero d'uva
Eteri composti	Glicerina
Acido acetico, e racemico	Materia colorante
Acido tannico	Sali.

La quantità dell'alcool varia molto; ascende ad 8—20 per 100 incirca. I vini della Germania contengono in proporzione meno alcool, quelli del Sud, per esempio, della Spagna, di Madera ne contengono di più. La bontà di un vino dipende non solo dall'alcool, ma ancora dal suo aroma (bouquet) il quale dipende dalla quantità degli eteri. L' aroma nasce dall' età del vino e dalla qualità dell'uva. È riferibilile alla quantità dei fosfati, nei vini delicati, la forte azione sui convalescenti.

La birra è una bevanda incompletamente fermentata, e fermentante anco-

ra, che si ottiene dai grani di frumento, e di orzo germinati aggiungendovi poi del luppolo. Non essendo distillata come il vino, e quindi contiene oltre l'acqua e l'alcool, talune sostanze fisse, come zucchero, destrina, luppolina, (il principio amaro del luppolo) materie albuminoidi, sali. Finalmente l'acido carbonico è un elemento importante della birra, senza il quale ha un sapore ingrato. Nella birra di Germania la quantità dell'alcool arriva da 3,5 fino a 5,0 per 100, nel porter inglese ci ha di alcool da 5,5 fino a 7,0 per 100. L'essere sostanziosa la birra dipende dai corpi suddetti, e sopratutto dalla destrina. La parte della birra residua alla evaporazione ed all' esiccamento dicesi estratto. Questo giunge sino al 4,5 fino al 9,0 per 100, e nelle birre molto forti fino a 14—19 per 100. La fabbricazione di essa si divide in quattro operazioni: 1. La germinazione dell'orzo — *preparazione dell' orzo*. La fecola si trasforma in zucchero molto facilmente nell'orzo germogliato; 2. L'estrazione dell'orzo tallito colla infusione, o colla ebollizione—*Preparazione della birra cotta;* 3. La estrazione del luppulo dalla birra cotta; 4. La fermentazione.

Le bevande spiritose sono i mezzi nutritivi i più importanti ed i più estesi. In dose moderata producono aumento delle secrezioni del tubo digestivo e rinforzano l'azione cardiaca, l'attività cerebrale, e spinale. Danno vivacità per accresciuto benessere, pronta successione d'immagini alla fantasia, ed aumento di forza muscolare. Intanto dopo che sono state ingerite ogni azione dell' alcool non lascia traccia per l' ossidazione di esso. Le quantità più grandi producono l' ebbrezza, un avvelenamento temporaneo effetto del prodotto immediato della ossidazione dell'alcool, cioè dell'aldeide. L'abuso delle sostanze spiritose si manifesta o con fenomeni paralitici, o convulsivi (epilessia) o come delirium tremens. L'alcool assoluto poi è velenoso per se stesso.

3. *Alcool propilico* $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ [ossido idrato di propile C^6H^7O,HO]

Si ottiene colla distillazione frazionata dalle vinacce fermentate. Tiene l' odore dei frutti, e si scioglie nell' acqua (ma non in tutte le proporzioni).

4. *Alcool butilico* $\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ ossido idrato di butile C^8H^9O,HO]

Si ottiene colla stessa operazione precedente dal melazzo fermentato delle barbabietole. Ha un odore vinoso, e diventa acido butirico colla ossidazione.

5. *Alcool amilico* $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ [ossido idrato d'amile $C^{10}H^{11}O,HO$]

Quando nelle officine di distillazione, si distilla lo spirito, l' alcool passa coll'acqua, ma in fine compariscono nel distillato delle gocciole oleose, insolubili nell'acqua. Questa sostanza si raccoglie separatamente, ed è lo spirito di patate; ha un punto di ebollizio-

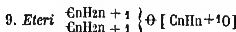
ne molto più elevato di quello dello spirito di vino, ed è costituito prevalentemente da alcool amilico il quale si ottiene raccogliendo quello che passa 132° C.

È un liquido incolore di odore ingrato; i vapori sono irritanti ed eccitano la tosse. Coll' ossidazione l' alcool amilico dà acido valerianico, e aldeide valerica. Di esso son conosciuti insieme all' alcool etilico la maggior parte dei derivati.

Gli alcooli 6—8 non offrono niente di particolare.

I tre alcooli solidi alla temperatura ordinaria son molto somiglianti per le proprietà esterne, rappresentano delle masse consistenti in squamette bianche, splendenti, cristalline, il punto di fusione delle quali ascende in ragione dell'acido carbonico che contengono:

	Punto di fusione
Alcool cetilico	49°—50°
Alcool cerilico	79°
Alcool miricilico.	85°



9. *Eteri* $\left.\begin{matrix}\mathrm{CnH2n+1}\\\mathrm{CnH2n+1}\end{matrix}\right\}\Theta$ [CnHn+1O]

Abbiamo degli eteri nei quali si contiene due volte lo stesso radicale, ed altri con due radicali alcoolici diversi; questi si chiamano pure eteri *intermediarii.*

I più importanti sono:

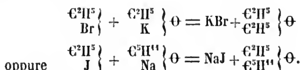
		Peso molecolare	Punto di ebollizione
Etere metilico	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}\Theta$	46	—21°
Etere metil-etilico	$\left.\begin{matrix}C H^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$	60	11°
Etere etilico	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$	74	34°
Etere etil-butilico	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^4H^9\end{matrix}\right\}\Theta$	102	78—80°
Etere etil-amilico	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	116	112°
Etere amilico	$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	158	176°

			Punto di fusione
Etere cetilico	$\left.\begin{matrix}C^{16}H^{33}\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\right\}O$	466	55°

La differenza del punto di ebollizione per CH^2 qui è più grande di 19°; anzi è di 24°—27,5°.

Gli eteri si preparano con diversi metodi:

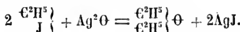
1. Riscaldando il jodetile, o bromoetile con una soluzione alcoolica di alcool potassato in tubi ermeticamente chiusi; p. es.:



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O = KBr + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

oppure
$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\Na\end{matrix}\right\}O = NaJ + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O.$$

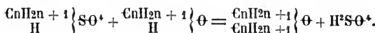
2. Mediante l'azione degli jodidi, e dei bromidi dei radicali alcoolici sull'ossido secco di argento, p. es.:



$$2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\right\} + Ag^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + 2AgJ.$$

3. Riscaldando gli alcooli cogl' idracidi, formando prima i cloridi ecc. che poi agiscono su di un'altra parte di alcool come nel 1.

4. Mediante l'azione degli acidi solfo-eterei sull' alcool a temperatura più elevata:

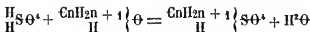


$$\left.\begin{matrix}CnH2n+1\\H\end{matrix}\right\}SO^4 + \left.\begin{matrix}CnH2n+1\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CnH2n+1\\CnH2n+1\end{matrix}\right\}O + H^2SO^4.$$

Questa equazione si realizza ordinariamente nella preparazione degli eteri. Si comprende facilmente, che si avranno eteri semplici, od intermedii, a seconda che nell'alcool e nell'acido solfo-etereo si contengono gli stessi, o diversi radicali.

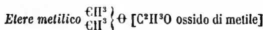
Poichè la formazione dell'etere solforico, come più tardi vedremo, avviene con molta facilità, e sopratutto se si mettono uniti l'alcool e l' acido solforico concentrato, si deve distillare il miscuglio di acido solforico con un eccesso di alcool. Se si adopra con un solo alcool, naturalmente ne nasce solo un etere; se si prendono due alcooli, si hanno tre eteri diversi, cioè, due eteri semplici, ed uno intermedio. Per esempio distillandosi un miscuglio di acido solforico, spirito, ed alcool amilico si avrà etere etilico, etere amilico, ed etere etilamilico.

Egli è da considerarsi ciò che segue per la formazione immediata degli eteri. Mentre che nel primo stadio del processo si impiega l'acido solforico per la formazione dell'etere solforico, sprigionandosi acqua:

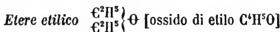


nel secondo stadio (vedi sopra) quest'acido solforico sarà ricomposto, l' alcool trasformato di nuovo in etere solforico, e così di seguito, di modo che il processo della formazione degli eteri deve sostenersi per lungo tempo per mezzo di esso (teoreticamente continuo). Questo giova pure nella pratica; perchè si distilla l'alcool coll'acido solforico, e quindi in ragione che distilla l'etere si prosegue a versare altro alcool nella storta. Ciò che in questo ci ha di essenziale si è solamente, che il miscuglio non discende a quella temperatura, nella quale l'acido solfoetereo agisce sull'alcool.

La maggior parte degli eteri son volatili, molto mobili, e di poco peso specifico. L'etere metilico solo è gassoso, e gli eteri cetilici sono solidi. Fino a questi ultimi, sono completamente volatili e distillabili. Son pochissimo solubili nell'acqua, ma sciolgono con molta abbondanza corpi grassi, gommaelastica, resine ecc. Si mescolano cogli alcooli, e coi carburi d'idrogeno fluidi.



Riscaldando lo spirito di legno coll' acido solforico concentrato, si sviluppa come gas, che si fa condensare per mezzo di un miscuglio frigorifero. Se si mescola col gas cloro esplode.



Sin. Etere solforico.

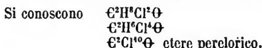
Coerentemente a ciò che abbiam detto si usa col massimo vantaggio la preparazione continua dell'etere. Si può preparare in piccolo con storte di vetro, ma si prepara pure in grande nelle fabbriche. Si mescolano in un vase da distillazione 9 parti di acido solforico inglese con 5 parti di spirito al 90 per 100, e si riscalda, raccogliendo in un recipiente ben freddo. Subito che il termometro immerso nel miscuglio indica 140° C. si comincia a far arrivare altro alcool nella storta, in modo che il livello del liquido rimanga lo stesso. Nel distillato insieme coll' etere ci ha pure acqua ed un poco di alcool; inoltre, specialmente sul finire, in seguito di un processo secondario, anidride solforosa. Si leva per-

ciò lo strato superiore più leggiero di etere nel distillato, lo si agita con una soluzione debole di potassa, o di soda, e quindi con acqua pura. Finalmente l'ultima acqua deve esser sottratta per mezzo della digestione col cloruro di calcio, e distillato a bagnomaria.

L'etere etilico ha tutte le proprietà soprallegate; è incolore, molto volatile; applicato sottrae perciò molto calore; il suo peso specifico è di 0,736. Il suo vapore è pesante, e si precipita a terra dai vasi aperti. L'etere brucia facilmente con fiamma fuligginosa, il suo vapore misto coll'aria esplode nell'accendersi.

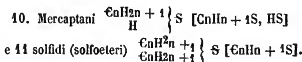
Oltre ai suddetti ed a molti altri corpi, scioglie pure il solfo, il fosforo, il clorido ferrico, il sublimato, il clorido di oro, e di platino. L'acqua scioglie un decimo di etere.

Agendo il cloro sull'etere genera dei prodotti di sostituzione con tale sviluppo di calorico da determinarne l'accensione.


Si conoscono $C^2H^8Cl^2O$
$C^2H^6Cl^4O$
$C^2Cl^{10}O$ etere perclorico.

Inspirati i vapori di un etere fatto gocciolare su di una spugna, producono uno stato di privazione di sentimenti congiunto ad un rilasciamento muscolare, e ad insensibilità, il che a bello studio si produce per eseguire delle operazioni (narcosi). Non è indifferente se a questo scopo si usa l'etere od il cloroformio.

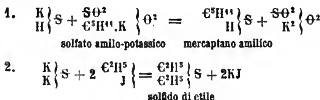
Con simile processo si ottiene l'etere amilico coll'alcool amilico, l'etere cetilico dal cetilato di soda, e dal jodo cetile, e gli eteri intermedii secondo le equazioni sopraddette.


10. Mercaptani $\left.\begin{matrix} CnH2n+1 \\ H \end{matrix}\right\} S$ [CnHn + 1S, HS]

e 11 solfidi (solfoeteri) $\left.\begin{matrix} CnH^2n+1 \\ CnH2n+1 \end{matrix}\right\} S$ [CnHn + 1S].

Si vede chiaro che i mercaptani corrispondono agli alcooli, i solfoeteri agli eteri, che invece di ossigeno contengono solfo.

Tutti si preparano col seguente metodo. Si distillano gli jodidi, od i bromidi dei radicali alcoolici, oppure i sali ad acido solfoetereo (solfovinati) con idrosolfido di potassio, (solfidrato di potassa) o con solfuro di potassio; per es.:


1. $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} SO^2 \\ C^5H^{11}.K \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} SO^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2$

solfato amilo-potassico mercaptano amilico

2. $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S + 2 \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ J \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} S + 2KJ$

solfido di etile

In entrambi i gruppi i corpi sono liquidi, incolori, insolubili nell'acqua volatili, di odore penetrante insopportabile. L' idrogeno tipico può esser sostituito nei mercaptani, come negli alcooli, dai metalli, per es. dal potassio, dal sodio, dal mercurio.

Il mercaptano etilico $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} S$ bolle a 36° C. e brucia con fiamma azzurra.

Il solfido d'etile $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} S$ dà dei precipitati cristallini col clorido di platino, e col sublimato.

12. Derivati metallici a due equivalenti $\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\right\} \overset{''}{M}$

A questa classe appartengono i derivati dello zinco, del magnesio, del mercurio, del piombo, p. es.:



$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Zn$ — zinco metile

$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ J \end{matrix}\right\} Hg$ — joduro di mercurio-metilico

$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Pb$ — piombo-etile

$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Hg$ — mercurio-etile

Le combinazioni dello zinco sono le meglio studiate. Si ottengono riscaldando insieme collo zinco ad elevata temperatura in tubi di vetro ermeticamente chiusi gli jodidi dei radicali alcoolici.

Lo zincoetilo è un liquido incolore, mobile, che bolle a 118°. Appena in contatto dell'aria si accende e brucia con fiamma bianca splendente sollevandosi un fumo bianco di ossido di zinco.

13. — Eteri composti, ed acidi eterici.

Entrambi stanno tra loro, come i sali neutri e gli acidi. Mentre nei primi non ci ha più idrogeno tipico nè sta ancora nei secondi, ed è sostituibile dai metalli come nei sali acidi. Consideriamo in questo luogo solo le combinazioni degli acidi già trattati.

L' acido nitrico dà soltanto etere neutro. Si ottiene distillando l'alcool coll'acido nitrico e coll' urea. Questa ha per iscopo di distruggere l' acido nitroso che si forma, onde l' etere nitroso non sia misto all'etere nitrico. Se non vi si mette l'urea, e vi si aggiunge la limatura di rame, si ottiene nel distillato il nitrito d' etile (etere nitroso).

L'etere nitro-etilico $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ NO^2 \end{matrix}\right\} O$ è incolore, di odore piacevole, insolubile nell'acqua, e brucia con fiamma bianca.

L'etere nitroso etilico $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ NO^2 \end{matrix}\right\}$ oppure $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ NO \end{matrix}\right\}O$

è un liquido etereo, leggermente giallastro, dolcigno, dell'odore di mela appiuole. Bolle a 18° C; ed assorbe tanto calorico nello svaporare, che versato in un volume eguale di acqua, la congela.

Lo spirito di etere nitrico, o lo spirito di nitro dolce, che, secondo le farmacopee, si ottiene dalla distillazione dello spirito, e di un poco di acido nitrico concentrato, si scioglie nell'alcool, inalterato nella massima parte, come l'etere etilo-nitroso. Il distillato deve spogliarsi dall'acido libero agitandolo con una soluzione di soda. Ha un odore dolcigno, di frutta.
L'etere nitro-amilico odora di cimici.

L'acido solforico dà due specie di eteri:



$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ CnH2n + 1.H \end{matrix}\right\}O^2$ — 1. etere solforico acido

$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ 2(CnH2n + 1) \end{matrix}\right\}O^2$ — 2. etere neutro

I primi si ottengono mescolando gli alcooli rispettivi con acido solforico concentrato. Ne risulta un forte sviluppo di calorico; se dopo di essere stato allungato con acqua, si neutralizza con un carbonato, si ottiene un sale di questo acido etereo, un *solfovinato*.

Se si adopera il carbonato di barite, l'acido solforico non combinato si precipiterà come solfato di barite, ed il solfovinato di bario rimarrà in soluzione. Questi sali per la maggior parte hanno una bella cristallizzazione.

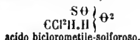
Gli eteri solforici neutri si formano, quando si mescolano i vapori di anidride solforica cogli eteri.

L'acido etile-solforico $\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H.C^2H^5 \end{matrix}\right\}O^2$ è un liquido oleoso solubile nell'acqua. Per ultima rettificazione bisogna evaporarlo a bassa temperatura e nel vuoto per ottenersi anidro, poichè diversamente si decompone. I suoi sali son tutti solubili; il sale di potassa $C^2H^5KaSO^4$ cristallizza in grandi lamine; simile alla combinazione di barite.

Deve qui ricordarsi il liquore acido officinale di Haller come contenente etere solforico, miscuglio di parti eguali in peso, di alcool forte, e di acido solforico concentrato.

Gli eteri neutri e gli eteri acidi dell'acido solforoso sono composti in modo analogo ai precedenti.

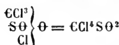
Dell' acido metile-solforoso si conoscono: prodotti di sostituzione, nei quali l'idrogeno del metile è sostituito dal cloro, p. es.:



$$\left.\begin{matrix} S\Theta \\ CCl^2H.H \end{matrix}\right\} \Theta^2$$

acido biclorometile-solforoso.

e il cloruro dell'acido triclorometile-solforoso

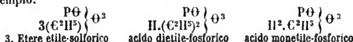


$$\left.\begin{matrix} CCl^3 \\ S\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\} \Theta = CCl^4S\Theta^2$$

che già da lungo tempo conosciuto come prodotto dall' azione dell' acqua regia sul solfido carbonico(solfuro di carbonio)alla luce solare. Forma dei cristalli di odore molto penetrante, che eccita la lagrimazione e fu commendato come rimedio medicamentoso interno.

Degli eteri carbonici si conoscono i neutri, gli acidi però solo come sali. Il carbonato etile-potassico si ottiene se si fa arrivare in una soluzione alcoolica d'idrossido di potassio l'anidride carbonica $\left.\begin{matrix} C\Theta \\ K.C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta^2$. Si separa in fogliuzze cristalline madreperlacee. Se si immette il gas in una soluzione di barite fatta nell' alcool metilico, ne risulta il carbonato metilo baritico. Si conoscono gli eteri carbonici neutri con le stesse due specie di radicali. Sono volatili, ed hanno un punto di ebullizione sufficientemente elevato.

L' acido fosforico dà tre specie di eteri, uno neutro e due acidi, per esempio:



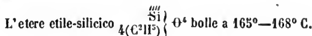
$$\left.\begin{matrix} P\Theta \\ 3(C^2H^5) \end{matrix}\right\} \Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix} P\Theta \\ H.(C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix} P\Theta \\ H^2.C^2H^5 \end{matrix}\right\} \Theta^3$$

3. Etere etile-solforico — acido dietile-fosforico — acido monetile-fosforico

L'etere etile-fosforico neutro si ottiene riscaldando il trifosfato di argento col jodo-etile, ed è un liquido odoroso incolore. Gli eteri acidi son dei liquidi acidi di consistenza sciropposa, i quali si formano per l'azione dell'acido fosforico, o della sua anidride sugli alcooli.

Anche gli eteri degli acidi solforoso, e borico appartengono al triplice tipo acqua.

Gli eteri silicici, dei quali si conoscono solamente i neutri, si formano per l'azione del cloruro di silicio sugli alcooli assoluti, e sono dei liquidi incolori, volatili, di odore etereo, i quali son solubili nello spirito, ma che coll' acqua si scompongono lentamente in alcool, ed acido silicico gelatinoso.

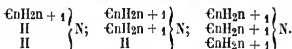


L'etere etile-silicico $\left.\begin{matrix} \overset{''''}{Si} \\ 4(C^2H^5) \end{matrix}\right\} \Theta^4$ bolle a 165°—168° C.

L' etere amil-etile-silicico $\left.\begin{matrix} \overset{''''}{Si} \\ 3C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} \Theta^4$ è un punto d' appoggio importante pel peso atomico del silicio.

γ. Combinazioni del tipo ammoniaca.

14. — Basi di azoto, o di amina.



Già quando parlammo dell' ammoniaca come tipo si ricordò la costituzione delle basi di amina e furono distinte come basi di amido, di imido, e di nitrilo, secondo che son sostituiti dai radicali 1,2 o 3 H. Le tre formole generali sopraddette esprimono la costituzione di queste basi. (Per la preparazione vedi appendice, Ammoniaca).

Queste basi hanno pure qualche somiglianza coll' ammoniaca, ed anzi essa è tanto più grande per quanto più pochi atomi d' idrogeno furono sostituiti e per quanto più scarsi di carbonio sono i radicali che si sostituiscono. In parte hanno l'odore d'ammoniaca, ma nello stesso tempo hanno l'odore di pesci marini. La metilamina, e l'etilamina, la prima delle quali è gassosa la seconda è liquida, si sciolgono nell' acqua in tutte le proporzioni, hanno un sapore caustico, reazione alcalina, e scompongono le soluzioni di sali metallici, separandosi degli idrossidi, come fa l' ammoniaca. Ancora la butilamina, e l'amilamina agiscono nello stesso modo. Se si evapora il sale ammoniaco con un eccesso di etilamina, si sviluppa eziandio ammoniaca. Son neutralizzati dagli acidi, ed in talune danno dei corpi che cristallizzano bene. Tutti i cloridrati di amina formano col clorido di platino combinazioni cristalline, gialle o di colore arancio, che corrispondono al clorido platino-ammonico.

Quasi tutti (fino ai derivati del cetilo) si sciolgono nell' acqua e nello spirito. Si possono distillare, ed i loro vapori son combustibili.

Questa combustibilità si mette a profitto per distinguere in piccole quantità e senza analisi, le basi di amina dall'ammoniaca. Se si riscalda un poco dei loro sali in un tubolino di vetro chiuso da un lato con poche gocciole di soluzione di potassa, le basi si svolgono, e si possono accendere all'apertura del tubo.

Le più importanti sono:

Metilamina $\text{€}H^3.H^2\}$ N. La metilamina idrojodata che si produce per l' azione del joduro di metile sull'ammoniaca (insieme colla dimetilamina, e colla trimetilamina) si scompone colla soluzione di potassa. È gassosa.

Etilamina $€^2H^5.H^2$ } N. Oltre che si ottiene coi metodi ordinarii, si ha pure dal trattamento dell' etere etile-nitrico coll' ammoniaca. Bolle a 18,7° C.

Amilamina $€^5H^{11}.H^2$ } N. Liquido incolore dell' odore dell' ammoniaca e dello spirito di patate.

Trimetilamina $(€H^3)^3N$. Si trova nelle piante viventi, segnatamente nell'erba del Chenopodium vulvaria, nei fiori del Crataegus Oxyacantha, C. monogyna, si trova pure nella salamoia di aringhe, nel prodotto della distillazione della segale cornuta, e di taluni alcaloidi dell'oppio coll'azione della potassa caustica.

Può esser pure preparata artificialmente, ed è un liquido incolore, di odore sgradevole di salamoia di aringhe, di reazione fortemente alcalina.

Metil-etil-amilamina $€H^3.€^2H^5.€^5H^{11}$ }N. Essa è un esempio di una base con tre radicali.

Basi di ammonio.

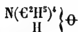
Se non si vuol arrestare la preparazione alla formazione delle basi di nitrilo, ma si fa agire su queste anche una volta gli jodidi dei radicali alcoolici, si ha l' addizione colla formazione di joduri d'ammonio, nei quali ci ha 4 radicali alcoolici, per es.



$$N(€^2H^5)^4,J$$

Ioduro di tetretilammonio

Da questi corpi non si può ricavare colla potassa caustica nessun derivato ammoniacale, ma per mezzo dell'ossido umido di argento, si può avere un composto stabile, l'idrossido di ammonio, per esempio: (V. Napoli, I[a] e II[a] parte).



$$\left.\begin{matrix} N(€^2H^5)^4 \\ H \end{matrix}\right\} Θ$$

Idrossido di tetretilo-ammonio

Gli idrossidi composti d' ammonio, o le basi di ammonio sono masse deliquescenti, analoghe agli idrossidi di potassio o di sodio, la soluzione delle quali è intensamente alcalina, attrae acido carbonico dall' aria, fa lubrica l' epidermide ec. Essi col sale ammoniaco danno cloridi, e questi col clorido di platino danno cloridi doppii difficilmente solubili. Con gli ossiacidi formano i sali corrispondenti ai sali d'ammonio.

15. — **Basi di fosforo, di arsenico, di antimonio, di bismuto.**

È stato già dimostrato nei singoli elementi l'affinità di questi corpi colle basi di azoto nitrito. Le basi di fosforo si combinano tanto cogli idracidi, quanto con Ө, Ꞩ, Cl^2, Br^2 e J^2. Le basi di arsenico, e di antimonio si combinano non più cogli idracidi, ma con Ө, Ꞩ, Cl^2 ec.

A. II. Corpi grassi con radicali ossigenati ad uno equivalente.



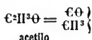
$ЄnH^{2n-1}Ө$.

I radicali considerati in questo gruppo $ЄnH^{2n-1}Ө$ provengono dai radicali alcoolici precedenti perchè in questi H^2 è sostituito da Ө. Cominciamo cogli acidi.

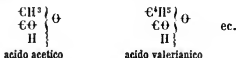
1. *Acidi grassi unibasici* $C_nH_{2n}\Theta_2 = \left.{C_nH_{2n-1}\Theta \atop H}\right\}\Theta$ [CnHn — 1 O³,HO].

NOMI	Formole	Peso molec.re	Punto di eboll.ne	Punto di fusione	Si contengono
1. Acido formico	$\left.{CH\Theta \atop H}\right\}\Theta$	46	100°	+ 1°	Vedi sotto
2. Acido acetico	$\left.{C^{2}H^{3}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	60	119	17°	Vedi sotto
3. Acido propionico	$\left.{C^{3}H^{5}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	74	141	?	Vedi sotto
4. Acido butirrico	$\left.{C^{4}H^{7}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	88	156	— 20°	Nel burro come gliceride.
5. Acido valerianico	$\left.{C^{5}H^{9}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	102	175	?	Nella radice di valeriana, nell'olio di delfino, come gliceride.
6. Acido caproico	$\left.{C^{6}H^{11}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	116	198	5°	Nel burro, e nell'olio di noce di cocco come gliceride.
7. Acido enantico	$\left.{C^{7}H^{13}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	130	212	?	Nei prodotti di ossidazione dell'olio di ricino.
8. Acido caprilico	$\left.{C^{8}H^{15}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	144	236	14°	Come nell'acido capronico.
9. Acido pelargonico	$\left.{C^{9}H^{17}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	158	260	?	Nell'olio volatile del pelargonium roseum.
10. Acido caprico	$\left.{C^{10}H^{19}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	172		27.2°	Come nell'acido capronico.
11. Acido laurico	$\left.{C^{12}H^{23}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	200		43.6°	Nel grasso delle bacche d'alloro, nelle fave del pichurim, nell'olio di noci di cocco come gliceride.
12. Acido miristico	$\left.{C^{14}H^{27}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	228		53.8°	Nel burro di noce moscata, nello spermaceto come gliceride.
13. Acido palmitico	$\left.{C^{16}H^{31}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	256		62°	Nella maggior parte dei grassi duri, quindi nell'olio di palma, ecc. come gliceride.
14. Acido margarico	$\left.{C^{17}H^{33}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	270		59.9°	
15. Acido stearico	$\left.{C^{18}H^{35}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	284		69.2°	
16. Acido arachico	$\left.{\Theta^{20}H^{39}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	312		75°	Nell'olio di castagna.
17. Acido benico	$\left.{C^{22}H^{43}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	340		76°	Nel grasso delle noci della specie Moringa.
18. Acido ienico	$\left.{C^{25}H^{49}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	382		77—78°	Nel grasso delle glandule cervicali della jena.
19. Acido cerotico	$\left.{C^{27}H^{53}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	410		78°	Allo stato libero nella cera delle api.
20. Acido melissico.	$\left.{C^{30}H^{59}\Theta \atop H}\right\}\Theta$	452		88°	Preparabile dall'alcool miricilico.

Queste formole danno l' espressione più semplice degli acidi grassi. Da una parte ci mostrano la differenza delle serie parallele degli alcooli appartenenti a questi acidi, prodotta da una sostituzione equivalente nel radicale; ci mostrano che in preferenza è possibile solo una specie di sali, non che la dipendenza coi cloridi, coi bromidi, colle anidride ecc. Una serie di frequenti processi di composizione, e di scomposizione degli acidi grassi, segnatamente quella in cui € comparisce, o scompare come combinazione di carbonile, o di cianogeno, non trova in queste formole una sufficiente spiegazione. Così l' acetato di potassa nell' elettrolisi dà metile anidride carbonica. Il valerato di potassa dà quest' ultima, ed il butile; la formazione dell'acido propionico dall'etilo potassico, e coll'azione dell'acido carbonico è ricordata incidentalmente parlando della sintesi ec. Reazioni di tal fatta in parte generali diedero motivo di risolvere i radicali degli acidi grassi in carbonilo, e nel radicale alcoolico immediatamente più basso, per esempio:



Se s'introducono i radicali così scomposti nel tipo idrogeno, nel tipo acqua, ne risultano delle formole per gli acidi grassi, che chiaramente rammentano i processi di formazione, e di decomposizione sopradetti:



D'onde si comprendono facilmente i nomi corrispondenti: *acido metilo-carbonico* per l'acido acetico, *acido butilo-carbonico* per l' acido valerianico e così di seguito.

Formazione — I modi generali di formazione degli acidi grassi sono:

1. L' ossidazione degli alcooli con eguale qnantità di carbonio. (V. pag. 17).

2. Il trattamento dei cianidi dei radicali alcoolici più bassi di circa € cogli alcali bollenti — Sintesi (vedi pag. 15).

Taluni acidi grassi nascono dalla fermentazione, come l' acido acetico, e l'acido propionico; parecchi si trovano molto spesso nei prodotti della energica ossidazione dei corpi di alta composizione, come dei corpi albuminosi, dello zucchero, della farina d' amido, ecc.

Le *proprietà* degli acidi grassi mutano continuamente col crescere della quantità del carbonio. Quelli di composizione poco elevata son liquidi fino all' acido enantico. I primi quattro si sciolgono facilmente nell'acqua, l'acido capronico si scioglie molto dif-

ficilmente, ed i rimanenti non sono affatto solubili. Il loro punto di ebullizione cresce per CH^2 di circa 19° C. Tutti si sciolgono nello spirito. Quelli di composizione più elevata si chiamano *acidi grassi solidi.* Cominciano coll'acido laurico, tutti formano delle laminette cristalline bianche splendenti, che non hanno nè sapore, nè odore, e per caratterizzarli, essendo simili nelle proprietà esterne, è di grande importanza il punto di fusione. L' ultimo cresce di CH^2 ma non regolarmente di 1° — 4 C. Si volatilizzano coi vapori acquosi a pressione elevata ed alla temperatura di 170—230° C. Fusi fanno sulla carta una macchia permanente di grasso. Oltre all'alcool sono sciolti dall'etere, dalla benzina, ec.

Fra i sali, quelli alcalini son solubili nell' acqua. Le combinazioni di potassio e di sodio cogli acidi grassi solidi chiamansi *saponi ;* nell' alcool ed in poca acqua si sciolgono in un liquido leggermente spumante, ma una maggior quantità di acqua li scinde in acido ed in alcali. I sali dei metalli a due equivalenti dell'acido formico, e dell'acido acetico sono quasi tutti solubili, ma diventano tanto più difficilmente solubili quanto più elevato è l'acido. Le combinazioni col piombo degli acidi grassi duri son delle masse tenaci come empiastro (empiastro di litargirio).

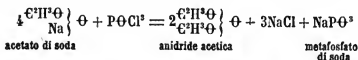
Fra le metamorfosi di questi acidi, le seguenti sono le più importanti:

1. Nella scomposizione elettrolitica dei sali di potassio compariscono anidride carbonica, quindi idrogeno, carbonato di potassa, ed un radicale alcoolico, il cui carbonio è di circa C più piccolo di quello dell'acido scomposto.

2. Per l' azione del tricloride di fosforo (del pentacloride e dell' ossiclorido) si hanno i cloridi del radicale acido.

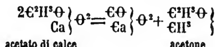
Si mescola l'acido col cloruro di fosforo in una storta, e si distilla.

3. Se si fa agire il sale in eccedenza sull' ossiclorido di fosforo ad una temperatura più elevata si forma un anidride, p. es.:



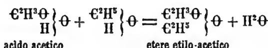
$$4\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O + POCl^3 = 2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 3NaCl + NaPO^3$$

4. Nella distillazione a secco danno acetoni, segnatamente le combinazioni di calcio. Inoltre compariscono pure aldeidi, e carburi d'idrogeno.



$$2\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$$

5. Gli acidi grassi riscaldati cogli alcooli danno eteri composti, la formazione dei quali è facilitata dalla presenza dei solfati, o dell'acido solforico.

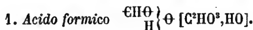


$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + H^2O$$

acido acetico — etere etilo-acetico

6. Per l'azione dell'anidride fosforica sulle combinazioni d'ammonio degli acidi grassi (vedi nell'appendice, Cianidi).

Descrizione degli acidi grassi più importanti.



1. *Acido formico* $\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$ $[C^2HO^3,HO]$.

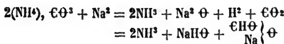
Si trova nelle formiche, e cagiona l'odore acido al di sopra dei formicai. Se si distillano con acqua le formiche, si ottiene l'acido formico acquoso allungatissimo. In questi animali ci sta in uno stato tanto concentrato, che quando corrono sulla carta azzurra di laccamuffa la loro strada è segnata da una linea rossa. Arroge si è ancora trovato nei peli glandoliferi delle ortiche, nel pino secco che va in putrefazione, e nell'olio di trementina mescolato con ragia, nel sudore, e in altri liquidi animali. I processi ossidanti prolungati, molto spesso danno luogo alla sua formazione, per lo più insieme all'acido acetico; così succede nell'ossidazione delle materie albuminoidi dello zucchero, e dell'amido mediante il manganese più acido solforico, o mediante questo più bicromato di potassa, Allora lo si può dimostrare nel distillato dei prodotti di ossidazione. Lo spirito di legno si trasforma in acido formico posto a contatto colla spugna di platino.

La sintesi dell' acido formico, in molteplici circostanze, riesce sempre quando 1°. l' idrogeno si trova nello stato nascente, e 2°. quando l'acido carbonico si trova nel momento della sostituzione, e 3°. quando nello stesso tempo ci ha una base forte.

Si ottiene adunque:

1. Quando l' anidride carbonica in una campana nell' acqua agisce sul potassio disteso e tagliuzzato;

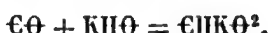
2. Quando si versa in una soluzione di carbonato d' ammoniaca l' amalgama di sodio:



$$2(NH^4), CO^3 + Na^2 = 2NH^3 + Na^2O + H^2 + CO^2$$
$$= 2NH^3 + NaHO + \left.\begin{matrix}CHO\\Na\end{matrix}\right\}O$$

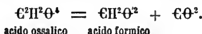
3. Quando si bolle la soluzione di potassa con un miscuglio di polvere di zinco e carbonato di zinco.

4. Si ottiene ancora quando si fa agire a 130° l'óssido di carbonio sull'idrossido di potassio:



$$CO + KHO = CHKO^2.$$

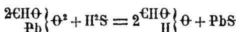
Per preparare grandi quantità di acido formico più di rado si usa la ossidazione dello zucchero ecc. ma si utilizza la scomposizione che subisce l'acido ossalico a temperatura più elevata:



$$\underset{\text{acido ossalico}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{acido formico}}{CH^2O^2} + CO^2.$$

A questo fine si riscalderà l'acido ossalico cristallizzato insieme colla glicerina in una storta a circa 110°; e dopo che si è sviluppata la maggior parte dell'anidride carbonica si aggiunge acqua, e si distilla. Il distillato è una soluzione acquosa di acido formico, mentre la glicerina rimane nella storta inalterata.

L'acido formico anidro si ottiene dalla decomposizione della combinazione di piombo riscaldata a 110°, fatta in una corrente di idrogeno solforato:

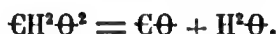


$$\left.\begin{matrix}2CHO\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + H^2S = 2\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + PbS$$

e dalla distillazione.

L'acido formico anidro è un liquido incolore, molto acido, di odore pungente. Posto sulla cute produce una bolla di scottatura, si mescola coll'acqua. L'acido formico allungato è un liquido incolore molto meno acido.

Si scompone in ossido di carbonio ed acqua coll'acido solforico concentrato:



$$CH^2O^2 = CO + H^2O.$$

Neutralizzato cogli ossidi, o coi carbonati dà : formiati, che son tutti solubili nell'acqua. Il formiato di piombo forma dei prismi lunghi, lucidi come seta, e bianchi. Il formiato di ammoniaca dà cristalli fusiformi.

L'acido formico, ed i suoi sali sottraggono facilmente agli altri corpi l'ossigeno, formandosi acido carbonico. In tal modo riducono il nitrato di argento, e ne precipitano il metallo come deposito nero.



2. *Acido acetico* $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2$ $[C^4H^3O^3,HO]$.

La presenza dell'acido acetico nei tessuti animali, nei succhi dei vegetali è limitata solo a quantità molto piccole. In grande abbondanza però ha origine nei processi che hanno luogo fuori dell'organismo nella putrefazione, nella distillazione secca dei corpi vegetali, nelle fermentazioni, nelle ossidazioni le più svariate coll'acido nitrico, o coll'acido solforico e manganese, nella fusione degli acidi $CnH_{2n} - 2\ O^2$ di talune resine, e di altri corpi vegetali colla potassa idrata, finalmente si ha nello stato puro colla ossidazione dell'alcool etilico.

Per la sintesi vedi sopra: 1. dal cianometile cogli alcali, 2. dal metilato di soda con anidride carbonica.

Si usano due metodi per prepararlo in grandi quantità. 1. O per mezzo dell'ossidazione si trasforma lo spirito di vino in acido acecetico: fermentazione acetica; 2. o si separa dai prodotti della distillazione secca del legno, nei quali si trova in abbondanza insieme allo spirito di legno, e colle sostanze empireumatiche. L'acido acetico allungato, e non puro, come si ottiene immediatamente coi due processi suddetti, dicesi *aceto*.

Col primo metodo di preparazione dell' acido acetico, come si è detto, si ossiderà un liquido contenente spirito. Le condizioni, nelle quali ciò succede, sono: 1. un liquido allungato contenente tutto al più il 10 p. 100 di alcool, o vino cattivo, sidro, od estratto di orzo fermentato, birra ecc. 2. una temperatura che sta fra 12 e 36°. C. 3. l'afflusso dell'aria. 4. oltre all' alcool allungato debbono trovarvisi pure delle sostanze, che secondo l'esperienza, favoriscono la formazione dell' aceto. A queste appartengono le piccole quantità di corpi azotati, come sono nel vino, nell'estratto di orzo, ec. agisce in particolar modo favorevolmente l' aggiunta di aceto già preparato, o di corpi imbevuti di esso, come la muffa dell' aceto, Mycoderma aceti, il carbone imbevuto di esso, o talune stecche di faggio ecc. Di queste ultime si fa uso nella fabbricazione rapida dell' aceto. I vasi di legno a forma di botte con gli sfogatoi nei lati, ed a doppio fondo, dei quali il superiore è crivellato, formano le *tinozze d' aceto*. Si riempiono leggermente con delle stecche di legno di faggio. Il liquido da acetificarsi versatovi sopra si ossiderà rapidamente per la ripartizione, e pel gocciolare, e si raccoglie nello spazio compreso tra i fondi. Dopo che si è versato due o tre volte, la formazione dell'aceto è completa.

Separazione dall' acido pirolegnoso. Se si sottomette il legno in cilindri di ferro alla distillazione secca, coi gas, e coi prodotti empirematici, si ottiene un distillato fluido, che sul principio racchiude molto alcool metilico, in seguito contiene l'acido acetico. L'acido pirolegnoso grezzo è colorato in bruno pel catrame disciioltovi; si neutralizza colla calce, e la soluzione dell'acetato di calce vien precipitata col sale di Glaubero. L'acetato di soda che resta nella soluzione si evapora potendosi riscaldare sino a 250°. senza soffrire alterazione; ed in questa operazione si scomporrà la

massima parte del catrame che ci è, in modo che la successiva lavatura con acqua dà acetato di soda incolore. Quest'acetato distillato coll'acido solforico dà acido acetico.

Per avere in piccolo l'acido acetico concentrato, si può distillare in una storta di vetro l'acetato di soda disseccato (5 parti in peso) con acido solforico concentrato (6 parti in peso). Se il prodotto contiene qualche poco di anidride solforosa, sarà di bel nuovo distillato sul manganese polverato. Possono pure adoperarsi gli altri acetati per la preparazione dell'acido acetico.

Proprietà — L'acido acetico puro è un liquido incolore, di odore acido penetrante, del peso specifico di 1,0635. Mescolandosi con acqua ha luogo la contrazione come coll'alcool, così che dapprima il peso specifico aumenta, e si ribassa poi al di sotto di quello dell'acido puro quando si arriva a 50 p. 100 di acido acetico. Si mescola pure collo spirito. Genera sulla cute, e specialmente sulla mucosa una vescica con areola infiammatoria. Può bruciare, e bolle a 119° C. verso + 17°, si congela in grandi cristalli lamellari, e chiamasi perciò aceto cristallizzatile (*acidum aceticum* glaciale). I suoi vapori condotti per un tubo rovente danno numerosi prodotti di scomposizione.

L'acido acetico appartiene agli acidi i più forti; scompone i carbonati, e gli ipocloriti, e quindi molti sali degli acidi contenenti carbonio. Si riconosce dall'odore piacevole dell'etere acetico quando si riscalda l'acido, od un sale con acido solforico ed alcool.

L'acido acetico del commercio contiene acqua, ma nullameno è un liquido molto acido. Si possono ancora separare delle piccole quantità di sostanze empireumatiche che vi persistono, distillandolo con un poco di bicromato di potassa, dal quale esse sono ossidate. Le farmacopee hanno ammesso accanto all'acido acetico cristallizzabile (acido acetico puro) un acido acetico concentrato che contiene circa il 30 per 100 di acido.

Gli acetati, od i sali acetici son quasi tutti solubili nell'acqua, e cristallizzabili. Oltre al sale normale, cogli alcali dà un sale sopracido, e con molti metalli dà dei sali basici. Si formano trattando coll'acido, i carbonati, o gli ossidi.

L'acetato di ammoniaca è molto solubile (adoperato nella farmacia come spirito di Minderero). L'acetato di potassa $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$ cristallizza in masse bianche, deliquescenti composte di aghi. Il biacetato di potassa $C^2KH^3O^2.C^2H^4O^2$ si ottiene cristallizzato dalla soluzione del sale neutro nell'acido acetico forte. L'acetato di soda contiene tre molecole di acqua di cristallizzazione $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O.3H^2O$, ed effiorisce all'aria.

Sciolto il sale neutro di potassa nell'acqua si ha il *liquor terrae foliatae tartari*, oppure il *kali aceticum solutum* delle farmacopee.

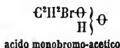
L'acetato ferrico si contiene nella soluzione rosso-bruna, che si ha quando si scioglie nell'acido acetico l'ossido idrato di ferro di recente precipitato: *ferrum oxidatum aceticum liquidum*. Non si conosce nello stato puro.

L'acetato di piombo, o zucchero di piombo $\left.\begin{matrix}2C^2H^3O\\Pb\end{matrix}\right\}O^2.3H^2O$ si fabbrica in grande sciogliendo il litargirio nell'aceto, o nell'acido acetico. Cristallizza in grandi cristalli incolori, tendenti al verdognolo. Esso è efflorescente all'aria, ha un sapore dolciastro dispiacevole, e poi metallico; è velenoso: a 100°. C. si fa anidro. Si scioglie facilmente nell'acqua ed anche nell'alcool. Si adopera come farmaco per le acque stagnotiche, per gli unguenti ec., e nella farmacia dicesi *zucchero di Saturno*, o *plumbum aceticum*. L'arte tintoria lo adopera pure. La soluzione acquosa dello zucchero di Saturno scioglie molto litargirio, colla digestione, ed agitandola di tempo in tempo si formano i sali basici. Questa soluzione dicesi piombo acetico basico (*plumbum aceticum basicum solutum*).

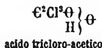
Secondo la quantità del litargirio sciolto, contiene la metà o la terza parte di piombo acetico: $C^4H^6PbO^4.PbH^2O^4$; — $C^4H^6PbO^4.Pb^2O^2$.

L'acetato di rame $\left.\begin{matrix}2C^2H^3O\\Cu\end{matrix}\right\}O^2.3H^2O$ si ottiene sciogliendo l'ossido di rame nell'acido acetico; coll'evaporazione si formano dei cristalli prismatici di color verde oscuro, splendenti. Il *verderame* comune del commercio si compone di diversi acetati basici di rame. La sua composizione è diversa, il suo colore ora è verde, ora è ceruleo. Si ottiene, mettendo delle lamine di rame nei liquidi acetici, si grattano le croste del sale basico formatosi, e si riuniscono in globi ec. L'acetato di rame tanto solo che in combinazione col suo arsenito fornisce dei bei colori verdi, ma velenosi (verde di *Schweinfurt*) usati per parati, per tappeti ec. L'acetato di argento cristallizza in aghi bianchi splendenti.

Sostituzione nell'acido acetico. L'idrogeno intraradicale può esser sostituito nell'acido acetico dall'azione degli alogeni; ed in vero dal jodio si sostituisce uno, o due atomi d'idrogeno, dal bromo, e dal cloro tutti tre: p. es.


$\left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right\}O$

acido monobromo-acetico


$\left.\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right\}O$

acido tricloro-acetico

Gli acidi di semplice sostituzione sono adunque interessanti,

poichè danno occasione alla formazione di una serie particolare di corpi (vedi più sotto Alanina).

3. *Acido propionico* $\left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O$ $[C^6H^5O^3,HO]$.

Si forma dall'azione della soluzione di potassa concentrata sullo zucchero, e dalla glicerina, che mescolata col lievito, e coll'acqua, stia lungo tempo all' aria tepida : sintesi ; dall' etilo cianico colla soluzione di potassa, e dall' etile sodico coll'anidride carbonica (V. pag. 2 e 15).

L'acido propionico è un liquido incolore, che odora di acido acetico e di acido butirico. La maggior parte dei suoi sali cristallizzano.

4. *Acido butirrico* $\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O$ $[C^8H^7O^3,HO]$.

Trovasi come gliceride nel burro, nei liquidi animali, specialmente nel sudore, nei frutti (caruba e tamarindi) nel secreto puzzolento delle specie *Carabus*, e si ottiene da una fermentazione speciale putrida dello zucchero, la quale incomincia quando si fa stare in un luogo tepido per 5—6 settimane una soluzione acquosa di zucchero di canna preparata a caldo, con un poco di acido tartarico, latte, e formaggio marcio.

L'acido butirico è incolore, di odore ingrato, e si può per mezzo dei sali, separare dalla soluzione acquosa.

5. *Acido valerianico* $\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}\right\} O$ $[C^{10}H^9O^3HO]$.

Si trova nell'olio di delfino come gliceride, come pure nelle radici di valeriana e di angelica, nella radice dell'Athamanta *oreoselinum*, nei frutti del *Viburnum opulus*, e verosimilmente anche in talune altre piante.

In grande si ottiene insieme coll'aldeide corrispondente dall'ossidazione dell'alcool amilico, distillando questo con acido solforico allungato e bicromato di potassa.

È un liquido incolore, di odore spiacevole poco solubile nell'acqua.

Gli acidi grassi da 6—10 non offrono in particolare niente d'importante. L'ultimo è solido alla temperatura ordinaria come pure quelli che seguono.

Acidi palmitico, margarico, stearico.

L'acido margarico si può aver solo artificialmente dal cianocetilo colla soluzione di potassa. Gli altri due, poi l'acido laurico, e l'acido miristico, l'jenico, ed il beenico ec. si contengono come gliceridi in certi grassi, dai quali son preparati mercè la scomposisizione di essi colla soluzione di potassa (così detta saponificazione). Si fa bollire il grasso colla soluzione di potassa; col sal comune si separa il miscuglio delle combinazioni grasse di potassa, e si scompongono coll'acido cloridrico. Gli acidi grassi così separati debbono esser isolati, trovandosene sempre molti in un grasso. Questo isolamento per la somiglianza tra loro degli acidi grassi più elevati richiede un lavoro penosissimo. Si possono in generale conseguire in due modi; o colla ripetuta cristallizzazione coll'alcool, o colla precipitazione parziale. In questo caso vi si aggiunge dapprima una piccola quantità di sale di magnesia, o di barite, donde si precipita in preferenza il sale degli acidi di composizione più elevata; si metterà da parte questo precipitato, e quindi si ripeterà lo stesso fatto, precipitandosene un'altra parte ec.

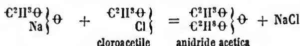
Quasi tutti gli acidi grassi solidi dalla soluzione alcoolica cristalizzano in squamette splendenti, bianche, untuose al tatto: Solo l'analisi, cioè la determinazione del carbonio, e dell' idrogeno assicura la diagnosi. Non si può determinar con sicurezza il punto della loro fusione, poichè l'esperienza ha insegnato, che quando ci ha un misto di più acidi, questo punto di fusione è più basso di quello delle parti del miscuglio.

In particolare non ci è da dir niente di questi acidi.

Anidridi degli acidi grassi monobasici $\left.\begin{matrix} C^nH^{2n-1}O \\ C^nH^{2n-1}O \end{matrix}\right\} O$ $[C^nH^{n-1}O^3]$.

Si conoscono le anidridi incominciando dallo acido acetico fino all' acido pelargonico, e quello dell' acido miristico. Stanno agli acidi, come gli eteri agli alcooli, o gli ossidi agli idrossidi. Si formano: .

1. Facendo agire i sali alcalini sui cloridi dello stesso radicale acido: per esempio



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Na \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O + NaCl$$

2. Coll'azione dell'ossiclorido di fosforo sui sali (V. pag. 35).

Quelli di composizione bassa sono volatili, e distillabili, quelli poi di composizione più elevata son solidi.

L' anidride acetica è incolore, mobile, ed odora di acido acetico. Va a

fondo nell'acqua, ma dopo qualche tempo se ne imbeve ed allora si scioglie come acido acetico.

Le *anidridi miste*, per esempio, anidride benzo-acetica; si ottengono facendo agire l'acetato di soda sul clorido di benzoile.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ C^7H^5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + NaCl$$

clorido di benzoile — anidride benzo-acetica

3. *Aldeidi* od *idruri* $\left.\begin{matrix}C^nH^{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$ $[C^nH^{n-1}O,HO]$.

La trattazione degli aldeidi come idruri dei radicali acidi è la più ordinaria ; si è tenuta ragione perciò non solo del rapporto cogli alcooli ma ancora cogli acidi ad eguale quantità di carbonio, per esempio:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

alcool — aldeide — acido

adunque empiricamente

$$\text{Alcool} - H^2 + \Theta = \text{Aldeide},$$
$$\text{Aldeide} + \Theta = \text{Acido},$$

ed abbiamo una serie di aldeidi parallela agli alcooli, ed agli acidi. Manca l'aldeide dell'acido formico.

Si preparano:

1. Per mezzo dell'azione degli ossidanti più deboli sugli alcooli rispettivi. Si adopera a questo scopo l' acido solforico allungato, con manganese, o bicromato potassico, dal quale però ne è ossidata sempre una parte fino alla formazione dell'acido.

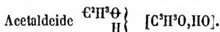
2. Molte aldeidi si formano trattando le materie albuminose cogli stessi mezzi ossidanti. Nel distillato acido si trova sopratutto, acetaldeide, propilaldeide, e butilaldeide.

Le aldeidi hanno talune proprietà caratteristiche, la mercè delle quali si possono distinguere dagli altri corpi. a) Danno coll'ammoniaca delle combinazioni cristallizzanti, gli aldeidati ammoniacali, che si scompongono di nuovo con facilità dall'acido solforico allungato. b) coi bisolfiti alcalini danno parimente dei corpi che cristallizzano bene; i *sali aldeido-solforosi*. Questi sono decomposti da una soluzione di soda. Per quanto si conoscono le aldeidi, ad eccezione del palmitaldeido, son essi dei liquidi di odore un poco acuto, e la maggior parte solubili nell'alcool.

Fra le metamorfosi le più importanti sono:

1. Facilmente prendono ossigeno dall'aria, e si trasformano in acidi. L'ossigeno è sottratto alle materie riducibili; per esempio al nitrato d'argento, sopratutto in presenza dell'ammoniaca, e col riscaldamento, l'argento si deposita sulla parete del vaso allo stato metallico splendente, uniforme. Questo fatto è posto a profitto come mezzo per conoscere le aldeidi.

2. Coll'azione dell'amalgama di sodio si tramutano negli alcooli prendendosi direttamente l'idrogeno.



Acetaldeide $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$ $[C^2H^3O,HO]$.

Si distilla lo spirito coll'acido solforico molto allungato, manganese, o bicromato di potassa, si prende ora la prima metà del distillato, si dissecca col cloruro di calcio, si rettifica, si mescola coll'etere e si tratta col gas ammoniaco. Ne risulta una massa cristallina bianca di aldeidato ammoniacale, dalla quale colla distillazione con acido solforico allungato si ottiene l'aldeide suddetta.

È un liquido limpido di odore pungente, si scioglie nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere, bolle a 21, 8° C. accensibile, e non ha influenza sulla laccamuffa. Conservandolo si formano dei prodotti polimeri in parte cristallizzati. Bollita colla potassa caustica l'aldeide da un prodotto ammassato, di aspetto resinoso, di odore penetrante ed aromatico.

L'aldeidato ammoniacale $C^2H\ O,NH^3$ è bianco, cristallino, di un odore aromatico forte, solubile nell'acqua, molto poco nell'etere, e conservandolo esposto all'aria diviene giallo, o bruniccio scomponendosi: Cogli acidi si scinde in un sale ammoniacale, ed in aldeide libera.

Se si fa pervenire l'anidride solforosa in una soluzione di aldeidato ammoniacale si formano dei piccoli aghi, solubili nell'acqua di aldeidato d'ammoniaca solforoso $C^2H^4O.NH$.



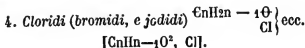
oppure $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ SO \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O$ $\left(\text{del tipo } \left.\begin{matrix} H \\ H^2 \\ H \end{matrix}\right\} O \right)$

L'aldeide triclorata, od il cloral C^2Cl^3OH, sta all'aldeide come l'acido tricloracetico all'acido acetico. Nasce dall'azione del cloro sull'alcool assoluto, o dal trattamento dello zucchero e dell'amido con una miscela di cloro. È un liquido di odor soffocante:

Le altre aldeidi sono:

Aldeide propilica o profilal C^3H^6O
Aldeide butirrico, o butiral C^4H^8O
Aldeide valeralica, o valeral $C^5H^{10}O$ ec.

Nell'olio di ruta graveolens (olio di ruta) si trovano appunto due aldeidi di questa serie.

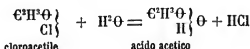


4. *Cloridi* (*bromidi, e jodidi*) $\left.\begin{matrix}\text{Є}nH2n - 1\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}$ ecc.
[CnHn—$_1$O^2, Cl].

I cloridi si formano dall' azione del triclorido di fosforo sugli acidi e dall' azione dell' ossiclorido di fosforo sui sali secchi degli acidi grassi.

Con quest'ultimo metodo deve prendersi su tre molecole di sale, almeno nna molecola $P\Theta Cl^3$, poichè altrimente sovrabbondando il sale, questo agisce sul clorido acido, e forma un anidride (vedi pag. 42).
I bromidi, e gli jodidi si formano dall'azione contemporanea del fosforo e del bromo, o dell'iodio sugli acidi.

Sono sdoppiati dall' acqua negl' idracidi ed in un acido grasso;



$$\left.\begin{matrix}Є^2H^3\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\} + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}Є^2H^3\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + HCl$$

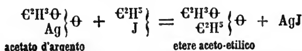
cloroacetile — acido acetico

Il cloroacetile è un liquido incolore, mobile, fumante all'aria e mentre si scompongono i suoi vapori, ha un odore pungente di acido cloridrico ed acetico.



5. *Eteri composti* $\left.\begin{matrix}ЄnH2n-1\Theta \\ ЄnH2n+1\end{matrix}\right\}\Theta$

Hanno la più grande somiglianza cogli eteri composti già trattati, e qui consideriamo quelli nei quali si trovano i radicali degli acidi grassi.
La preparazione si fa con diversi metodi:
1. Coll'azione dell' acido, sull' alcool con eliminazione di acqua.
2. Coll'azione dei sali di argento sui bromidi, e sugli iodidi dei radicali alcoolici, per esempio:

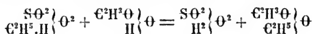


$$\left.\begin{matrix}Є^2H^3\Theta \\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Є^2H^5 \\ J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Є^2H^3\Theta \\ Є^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + AgJ$$

acetato d'argento — etere aceto-etilico

3. Agendo un misto di alcool e di acido su di un secondo acido

più forte, come l'acido solforico, o cloridrico. L'acido solforico per esempio favorisce l' originarsi dell' etere per la formazione precedente dell'acido etil-solforico, per esempio:



$$\left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ C^2H^5.H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}S\Theta^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Gli eteri composti sono nella maggior parte liquidi incolori, mobili, di odore aromatico-etereo, spesso piacevole. Solo pochi, per esempio, l' etere aceto cetilico, son solidi. Taluni poi per mezzo dell'acqua sono separati dal mescuglio originario.

I corpi dei quali stiamo parlando son paragonabili per lo più ai *sali ordinarii*, coi quali mostrano grande somiglianza nella costituzione, ed in taluni modi di formazione. La distinzione più degna di nota è, che la formazione dei sali per lo più succede rapidamente, e completamente, cioè se si prendono quantità sufficienti per la saturazione reciproca, non riman niente nè di acido, nè di base: all' incontro negli eteri composti, la formazione, anche in condizioni le più favorevoli non è *mai completa*, e si consegue solo a poco a poco. Se per esempio agisce su di una molecola di alcool etilico una molecola di acido acetico, non si ha mai tanto etere aceto etilico, da scomparire perfettamente l'acido acetico, e l'alcool, ma l' azione cessa quando si è raggiunto un certo limite. Questo ascende nel caso citato a 66,5, cioè quando il 66,5 per 100 di acido acetico si è eterificato, l'azione si arresta.

In seguito a molte ricerche si è trovato, che la formazione dell'etere aumenta in ragione dell'aumento di temperatura. Per esempio mentre coll'acido acetico, e coll' alcool etilico si raggiunge il limite a 180°. C. in cinque ore di azione, per lo stesso risultato ad una temperatura di 100°. C. si richieggono 150 ore ed un anno di tempo, se la temperatura non è aumentata artificialmente.

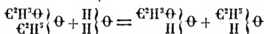
Per gli eteri delle altre serie di acidi vale lo stesso in quanto al loro modo di formazione. Si vede, che se si combinano tutti gli acidi, e tutti gli alcooli, il numero degli eteri composti è grande. Ne risulta quindi, che gli acidi clorati, bromati ec. danno parimente degli eteri. I più importanti sono i seguenti:

Etere aceto-etilico $\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$ si ottiene dalla distillazione dell'acetato di soda coll'acido solforico ed alcool. Il distillato si lava con acqua, e si rettifica col cloruro di calcio. È un liquido leggero, di odore piacevole fresco, che bolle a 74°. Esso è officinale come etere acetico, e serve per ravvivare nei deliquii, ed internamente come eccitante.

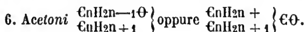
L' etere aceto-amilico ha l' odore piacevole di talune pere ed è adoperato nella profumeria, e nell'arte del confettiere come etere artificiale di pere.

L'etere formo-etilico ha l'odore di nocciuoli di pesche; l'aroma dell'etere enantico, e dell'etere pelargonico risveglia l'idea dei vini vecchi, nei quali senza alcun dubbio coll'andar del tempo, questi eteri composti si formano, e comunicano al vino il profumo.

Gli eteri composti si sdoppiano in alcool ed in acidi idratandosi, se sono bolliti cogli alcali. Talvolta basta il prolungato contatto coll' acqua, per conseguire in parte lo stesso risultato, per esempio:



Vale qui quello stesso che si disse riguardo alla formazione, che questa scomposizione è molto lenta ma che può essere accelerata aumentando la temperatura.

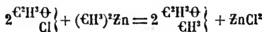


Dando uno sguardo alla formola generale, si apprende, che secondo il solito modo di considerare, gli acetoni stanno agli eteri composti, come gli aldeidi agli alcooli. Si ammettono in essi due sorte di radicali, uno acido ed uno alcoolico. Ordinariamente questo è più basso di Є del radicale acido contenuto nell'acetone.

Gli eteri di questa serie si ottengono:

1. Nella distillazione secca dei sali grassi, specialmente delle combinazioni di calcio (V. pag. 35).

2. Sinteticamente per azione dei cloridi dei radicali acidi sul zincometile, e sul zincoetile, per es.:



Gli acetoni hanno un odore specifico, sono insolubili nell'acqua, eccetto l' acetone dell'acido acetico, e non hanno alcuna reazione sulla laccamuffa. Hanno in comune colle aldeidi di dare delle combinazioni cristallizzate coi bisolfiti alcalini.

L'acetone, acetone aceto-etilico $\left.\begin{matrix}Є^2H^3Θ\\ ЄH^3\end{matrix}\right\}$ ($C^6H^6O^2$) è il più antico, ed il meglio conosciuto. Spesso si ottiene nella distillazione

secca di taluni corpi, come del legno, dello zucchero, della gomma, dell'acido citrico ec. La sua quantità però ne è sempre piccola. Si ottiene in maggier copia se si distilla a secco in una storta un acetato (di soda, di calce, di piombo, ec.); si trova nel distillato, e si rettifica al solito.

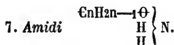
Esso è un liquido limpido di grato odore solubile nell'acqua, e nello spirito, accensibile. Si combina col bisolfito di soda formando delle laminette cristalline solubili.

Più spesso si suol trovare nell'alito di quelli che soffrono di dispepsia, e nell'orina.

Si conoscono numerosi prodotti di sostituzione col cloro, e col bromo, per es.: $C^3H^3Cl^3\Theta$ ec. si conosce anzi un acetone perclorato $C^3Cl^6\Theta$.

Gli altri acetoni sono, a mo' d'esempio:

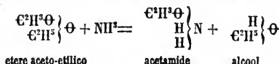
Ottenuti dalla distillazione secca:		Ottenuti per sintesi:	
$C^5H^{10}\Theta$	Propione	Acetone-metilico	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\CH^3\end{matrix}\right\}$
$C^7H^{14}\Theta$	Butirrone	Aceto-etilico	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$
$C^{15}H^{30}\Theta$	Caprilone	Propionetilico	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\Theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$
$C^{27}H^{54}\Theta$	Miristone		



7. *Amidi* $\left.\begin{matrix}CnH2n-1\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

Si distinguono dalle basi di amina, perchè contengono un radicale ossigenato di acido. Si preparano:

1. Per azione dell'ammoniaca sugli eteri composti, per es.:

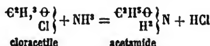


$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\Theta$$

etere aceto-etilico — acetamide — alcool

Per eseguire questa reazione si mette l'ammoniaca negli eteri composti, e si lascia stare per lungo tempo, oppure si riscaldano tutti e due i corpi in tubi ermeticamente chiusi, nei quali più sollecitamente ha luogo l'azione.

2. Per l'azione dell'ammoniaca sui cloridi, bromidi, ec. o sulle anidridi dei radicali acidi:

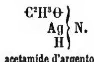


$$\left.\begin{matrix}C^2H,^3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\} + NH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^3\Theta\\H^2\end{matrix}\right\}N + HCl$$

cloracetile — acetamide

3. Riscaldando da se soli i sali ammoniacali degli acidi grassi, o con sostanze che attirano acqua.

Le amidi sono per lo più delle combinazioni cristallizzate, solubili nell'acqua e nell'alcool. Il potere di combinazione delle amidi cogli acidi è fortemente indebolito per la presenza del radicale acido. Ma nelle soluzioni acquose di talune amidi si sciolgono bene l'ossido d'argento, e di mercurio al massimo mentre che formandosi acqua, l'argento ed il mercurio sostituiscono l'idrogeno tipico, per esempio:

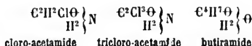


acetamide d'argento

L'amide dell'acido acetico, l'acetamide è la meglio conosciuta di questi corpi. Si prepara facendo agire l'ammoniaca sull'etere acetico. È una sostanza di odor particolare, a grandi cristalli. Si conosce pure una diacetamide $(C^2H^3O)^2H.N$

La formamide $\left.\begin{matrix} \mathrm{CHO} \\ \mathrm{H^2} \end{matrix}\right\} N$ è l'amide dell'acido formico. Si può pure ottenere secondo i metodi 1, e 3. È fluida, bolle a 192—195°. Colla ebullizione forte si divide in anidride carbonica ed in ammoniaca.

Le altre amidi sono, p. es.:



cloro-acetamide — tricloro-acetamide — butiramide

B. I. Corpi grassi con radicali privi di O a due equivalenti.

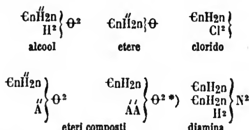
I radicali a due equivalenti (C^nH^{2n}) contengono un atomo d'idrogeno in meno dei radicali (C^nH^{2n+1}) degli alcooli unibasici già trattati. Colla diminuzione di un atomo d'idrogeno cresce il valore di 1. Egli è evidente, che debbono esistere numerosi rapporti fra i corpi grassi ed i radicali ad 1 e 2 equivalenti.

1. Gli alcooli unibasici si scompongono se riscaldati con un eccesso di acido solforico in acqua, e in radicali alcoolici a due equivalenti.

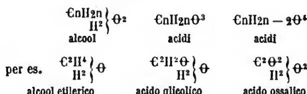
2. Viceversa i carburi d'idrogeno C^nH^{2n} si combinano coll'acido cloroidrico, o coll'acido bromidrico, formando cloridi, bromidi dei radicali alcoolici ad uno equivalente, p. es.: $C^2H^4 + HJ = C^2H^5J$.

I radicali C^nH^{2n} a due equivalenti stanno nello stesso tipo (ma solo se-

condariamente) come i radicali alcoolici ad un equivalente, e formano delle combinazioni in modo analogo:



Come certi acidi corrispondono ad alcooli unibasici, così corrispondono pure a quelli dibasici; colla differenza però, che qui ad ogni alcool corrispondono due acidi che sono dei prodotti di ossidazione più o meno inoltrata di quelli. Mentre il tipo resta inalterato, sono, come nei primi, i radicali, nei quali entra due volte l'un dopo l'altro Θ per H^2, per cui essi perdono il loro carattere basico, e divengono acidi prima deboli, poi più forti:



1. *Radicali* $\text{Є}nH_{2n}$.

2. *Cloridi, bromidi* e *jodidi* $\left.\begin{matrix}\text{Є}nH_{2n}\\ Cl^2\end{matrix}\right\}$ ec. [$CnH^{2}nCl^{2}$].

Si formano per diretta unione dei radicali cogli aloidi; per es.: $\text{Є}^2H^4 + Cl^2 = \text{Є}^2H^4Cl^2$.

L'azione è favorita dalla luce solare diretta o dal riscaldamento.

Per lo più sono fluidi, più di rado son solidi, e cristallini, non si sciolgono nell' acqua, ma son solubili nell' alcool, e nell' etere.

Colla distillazione restano inalterati.

I più importanti sono:

			Punto di ebollizione
Etilene	clorato	$\text{Є}^2H^4Cl^2$	85°
»	bromato	$\text{Є}^2H^4Br^2$	132°
»	Jodato	$\text{Є}^2H^4J^2$	—

* $\overset{''}{A}$ = ad un radicale acido a due equivalenti, $\overset{'}{A}$ = ad un radicale acido ad un equivalente.

			Punto di ebollizione
Propilene	clorato	$\text{Є}^3H^6Cl^2$	103°
»	Jodato	$\text{Є}^3H^6J^2$	—
Amilene	bromato	$\text{Є}^5H^{10}Br^2$	170—180°

Si ottiene l'etilene clorato, se si dirige il gas etilene in una soluzione clorata a caldo, o se si dirige la doppia corrente di etilene e di gas cloro in un'ampia boccia bitubolata. Succede la combinazione, e il liquido che si ottiene è limpido, di odore etereo piacevole; si depura da un poco di acido cloridrico che vi persiste agitandolo con una soluzione di soda, e si rettifica con una nuova distillazione sul cloruro di calcio.

L' etilene bromato è un liquido scolorito pesante. Vi si può sostituire l'idrogeno gradatamente fino alla formazione di bromuro di carbonio Є^2Br^6.

L'etilene jodato nasce facendo passare l'etilene sull'iodio riscaldato; forma degli aghi incolori, lunghi, e che subito divengono bruni.

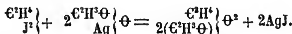
Fra le metamorfosi di questi corpi, la più importante è la formazione degli alcooli a due basi (vedi più sotto). Riscaldati colle soluzioni spiritose col solfuro di potassio, col solfoidrato di potassa, e col cianato di potassa, ne nascono i *solfidi corrispondenti*, *i mercaptani*, *i cianidi*, fra i quali composti questi ultimi sono interessanti come gradini per arrivare alla sintesi degli acidi più elevati.

3. *Alcooli* $\left.\begin{matrix}\text{Є}^nH^{2n}\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ sinonimo glicol [CnHnO²,2HO].

La preparazione degli alcooli glicolici poggia sulla decomposizione dei loro eteri composti (specialmente degli acetati) con potassa caustica.

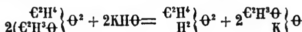
Per ottenere gli acetati si decompone il clorido, od il bromido con acetato di argento, o di potassa in vasi chiusi, a temperatura elevata.

Usandosi il sale di argento si ha l'acetato neutro, od il biacetato; se poi si usa quello di potassa si ottiene l'acetato basico, od il monoacetato, per es.



$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\\ J^2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^3\Theta\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\\ 2(\text{Є}^2H^3\Theta)\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2AgJ.$$

Ambedue questi acetati sono scomposti dall' azione della soluzione di potassa, o dall'acqua di barite in un alcool glicolico, ed in un acetato rispettivo di potassa, di barite per esempio.



$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\\ 2(\text{Є}^2H^3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2KH\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$$

Gli alcooli glicolici sono liquidi alquanto spessi, incolori, un poco dolci (γλυκύς) e distillano a temperature alquanto elevate che non sono parallele alla quantità di carbonio che contengono. Se ne conoscono di quelli con 2, 3, 4, 5, 6 ed 8 atomi di carbonio.

L'unico meglio conosciuto è

L'etileno-glicolico (glicol etilico) $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ la cui preparazione è stata descritta più sopra. Bolle a 197,5. Si mescola all'acqua, e coll'alcool, ma non coll'etere.

Scioglie taluni sali, per esempio il sal di cucina, il cloruro di calcio, il sublimato ec.

Coll' acido nitrico allungato, ed alla temperatura ordinaria si formano gli acidi corrispondenti: acido glicolico, acido ossalico, ed in circostanze speciali si formano pure altri prodotti di ossidazione. Dall'azione dell'iodetile si ha, che nel glicol l'idrogeno tipico è sostituito in tutto, o per metà dai radicali alcoolici. Per es.:



4. Gli *eteri* (ossidi) del glicol, sono composti $C^nH^{2n}\Theta$ e non sono affatto importanti per noi. Sono isomeri cogli aldeidi dei radicali acidi ad un equivalente; per esempio:

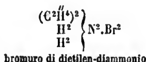
Etere glicolico $\overset{''}{C^2H^4}\}\Theta$ coll'acetaldeide $C^2H^3\Theta.H$ ec.

5. Gli *eteri* composti del glicol sono già stati ricordati in parte (acetati) ed è stato pure accennato, che ci sono eteri di due specie, a seconda che si sostituiscono 2, od 1 atomo di idrogeno tipico. Si conoscono pure gli eteri glicolici degli acidi butirrico e stearico.

La loro preparazione è analoga a quella degli acetati. Sono ordinariamente dei liquidi incolori oleosi di odore spesso dell'acido radicale.

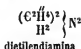
6. *Derivati ammoniacali dei radicali* C^nH^{2n}.

Questi radicali (segnatamente l'etilene) possono entrare nell'ammoniaca come $C^nH^{2n} + 1$ ad uno equivalente. I bromidi d' ammonio nascono dall'azione di 1, 2, o 3 molecole $C^2H^4Br^2$ sopra 2, 4, o 6 molecole di NH^3, per es.:



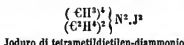
bromuro di dietilen-diammonio

Colla distillazione di questo colla potassa caustica, le basi volatili vanno via. Nel caso suddetto p. es.:



dietilendiamina

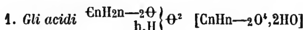
Immettendovi contemporaneamente i radicali ad uno equivalente ne possono nascere delle combinazioni più complicate p. es.:



Joduro di tetrametildietilen-diammonio

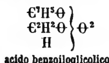
Analogamente alle basi di azoto si conoscono le basi fosforate, ed arseniate di etilene.

B. II. Corpi grassi con radicali ossigenati a due equivalenti.



Sinonimo. Serie dell'acido lattico.

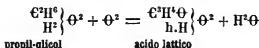
Gli acidi di questa serie corrispondono ai glicol, e stanno in mezzo tra questi, e la serie dell' acido ossalico. Non sono però acidi tanto completi come quelli della serie ossalica, ma hanno un poco perduto della loro natura alcoolica. Questo stato intermedio si caratterizza sopratutto, se si considera la capacità di sostituzione dell' idrogeno tipico. Come è noto, questo negli acidi è facilmente sostituito dai metalli, o dai radicali alcoolici; negli alcooli dai radicali acidi. Negli acidi della serie lattica può facilmente sostituirsi solo un atomo d' idrogeno dai metalli; gli acidi adunque sono unibasici, ma diidrici; il secondo atomo d'idrogeno che per la sua natura diversa contrassegniamo con un altro simbolo (h) ha ancora il carattere che aveva nei glicol, ed è sostituito molto difficilmente dai metalli; ma talvolta è sostituito dai radicali acidi, per es.:



acido benzoilglicolico

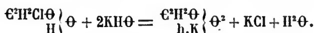
Si hanno questi acidi:

1. Per una ossidazione incompleta degli alcooli glicolici; per esempio:



propil-glicol — acido lattico

5. Per la ebullizione dei derivati clorici degli acidi grassi, cogli alcali.

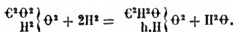


$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 2KH\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2\Theta\\h.K\end{matrix}\right\}\Theta^2 + KCl + H^2\Theta.$$

Vi sono per taluni acidi, modi particolari di formazione. Sono di consistenza sciropposa, cristallizzabili. Si conoscono:

Acido glicolico	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Acido lattico.	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^4\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Acido butilattico . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^4H^6\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Acido valerolattico . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^5H^8\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$
Acido leucinico. . . .	$\left.\begin{matrix}\text{Є}^6H^{10}\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$

L'acido glicolico si forma dall'ossidazione dell' alcool glicolico coll'acido nitrico, oppure coll' influenza dell' idrogeno nascente, impiegando l' amalgama di sodio, sopra una soluzione acquosa di acido ossalico:



$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2H^2 = \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + H^2\Theta.$$

e per azione della potassa caustica sui monocloro-acetati.

Esso è sciropposo, e forma cristalli deliquescenti, molto solubili nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere.

Acido lattico $\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^4\Theta\\h.H\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Si conosce da lungo tempo, e fu trovato la prima volta nel latte acido, nel quale ha origine da uno zucchero particolare, dallo zucchero di latte. Talvolta si trova pure in altri liquidi animali e vegetali. Così si trova nel succo gastrico, nell'orina diabetica fermentante, nel sauerkraut (cavolo cotto nel burro e conservato sott'aceto), nella concia, nel succo di carube fermentato, nella birra ec.

Se ne preparano facilmente delle grandi quantità per mezzo di quella speciale fermentazione dello zucchero, che ha luogo quando in soluzione acquosa a 20—40° C. si mescola con formaggio, latte, e polvere di marmo. Il formaggio, ed il latte avviano la de-

composizione, ed il carbonato calcare serve per neutralizzare l'acido lattico in ragione che si forma. Dopo circa otto giorni si ha per lo più una poltiglia di lattato di calce, che sciolto nell' acqua calda, cristallizza, e si scompone poi con acido solforico allungato. Per l' ulteriore depurazione, si adopra il sale di zinco che cristallizza in bei cristalli; si scompone in una soluzione calda con idrogeno solforato, e la nuova soluzione si evapora a bagnomaria.

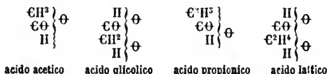
L'acido lattico è uno sciroppo inodore, incolore, acido, solubile nell' acqua, e nell' alcool. Riscaldandolo, perde l'acqua, e rimane insieme ad altri corpi, il lattide $C^3H^4O^2$.

Sali: I lattati son solubili nell' acqua, e più spesso danno dei sali doppii. Il lattato di calce $C^6H^{10}CaO^6.5H^2O$ cristallizza in forma mammellonare. Il lattato di zinco $C^6H^{10}ZnO^6.3H^2O$ forma degli aghi splendenti, o delle lamine. Si conoscono sali dell' acido lattico col rame, e collo stagno (ossidulo) nei quali, tutti due gli atomi d' idrogeno tipico sono sostituiti.

Degli eteri-monetilici dell' acido lattico se ne preparano due differenti, secondo che l' idrogeno più simile al metallo, o l' altro è sostituito dall'etile. Nel primo caso si ha *l' etere monoetil-lattico* analogo alla maggior parte dei sali, nel secondo caso si ha l'*acido etil-lattico* che ha per gli ossidi la stessa capacità di saturazione dell'acido lattico.

Acido lattico della carne muscolare. Nel liquido dei muscoli esiste un acido lattico, che è simile in tutti i punti al descritto fino alla quantità di acque di cristallizzazione, ed alla solubilità di taluni sali. Si ottiene dall'estratto acquoso della carne muscolare sminuzzata, dopo d' aver coagulata l' albumina. Lattato di calce $C^6H^{10}CaO^6.4H^2O$. Lattato di zinco $C^6H^{10}ZnO^6.2H^2O$. Son fatti coll'acido lattico di carne muscolare.

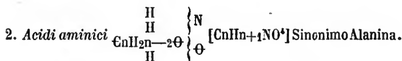
Spiegazione di questa isomeria. Se noi scomponiamo ulteriormente la formola degli acidi lattici, in un modo forse analogo alla formola degli acidi grassi riportata ed ampliata a pag. 34 abbiamo qui, come lo avemmo allora, il radicale carbonile, ed invece di un radicale alcoolico ad un equivalente, ne abbiamo uno a due equivalenti; p: es.:



Il radicale adunque dell'acido lattico si scompone in carbonile più etilene. A ciò siamo autorizzati dalla sintesi; come nello sdoppiamento del propionile in etile più carbonile. L' etilene si congiunge coll' acido clorossicarbonio $COCl^2$ ed il così detto clorolattilo che ne nasce, dà acido lattico

cogli alcali, i sali del quale concordano con quelli dell' acido lattico muscolare.

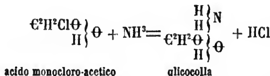
Fra i derivati dell'acetaldeide si mette un radicale isomero coll'etilene, l'*etilideno*, che dà delle combinazioni analoghe all'etilene. Se si tratta una certa combinazione dell'etilideno col cianogeno, che non merita ulteriore menzione in questo luogo, per mezzo della soluzione di potassa, ne risulta un acido lattico sintetico insieme con ammoniaca, che concorda in tutti i sali coll' acido lattico comune. L'isomeria di entrambi gli acidi lattici si fa quindi risalire a due diversi radicali isomeri in essi contenuti, sicchè si può contrassegnar l'uno come acido etilideno-lattico, e l'altro come acido etilene-lattico.



2. *Acidi aminici* $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \text{Є}nH_{2n-2}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix}$ $[CnHn+_1NO^4]$ Sinonimo Alanina.

I radicali degli acidi precedenti nel tipo acqua-ammoniaca danno l'alanina. Sono interessanti pel loro modo di formazione, e sopratutto perchè parecchi di essi stanno negli organismi animali.

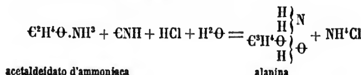
Formazione 1. Si ottengono trattandosi gli acidi grassi monoclorati, o bromati coll'ammoniaca (da paragonarsi questo modo di formazione con quello dell'acido lattico) per es.:



$$\left.\begin{matrix} \text{Є}^2H^2Cl\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + NH^3 = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \text{Є}^2H^2\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix} + HCl$$

acido monocloro-acetico — glicocolla

2. Facendo bollire l'aldeidato d'ammoniaca coll' acido cloridrico, e coll'acido idrocianico; per es.:



$$\text{Є}^2H^4\Theta.NH^3 + \text{Є}NH + HCl + H^2\Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ \text{Є}^3H^4\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix} + NH^4Cl$$

acetaldeidato d'ammoniaca — alanina

Poichè gli aldeidi son considerati come combinazioni di etilideno, così apparisce, come se si contenessero nelle alanine non i radicali omologhi all' etileno, ma quelli omologhi all' etilideno, come nell' acido lattico comune.

Talune alanine hanno pure delle maniere speciali di formazione. Sono cristallizzabili, solubili nell'acqua, talvolta di sapore dol-

ce e si combinano cogli acidi, per es. HCl, mentre che la moleco-la ammoniaca si trasforma in sale ammoniaco. Si comportano come acidi, potendo un atomo d'idrogeno esser sostituito da metalli, e finalmente si combinano eziandio coi sali p. es. KCl,NaCl,$BaCl^2$.

Questo doppio modo di comportarsi come acido, e come base trova la sua espressione nella formola suddetta, secondo la quale le alanine funzionano da una parte come ammoniaca, mentre che dall'altra il radicale $\text{Є}nH_{2n-2}\Theta$ partecipa ai corpi le proprietà simili agli acidi.

Le alanine conosciute sono:

Glicocolla	$\text{Є}^2H^5N\Theta^2$	col radicale	dell'acido		glicolico.
Alanina	$\text{Є}^3H^7N\Theta^2$	»	»	»	lattico
Acido amido-butirrico	$\text{Є}^4H^9N\Theta^2$	»	»	»	butil-latt.[co]
Butalanina	$\text{Є}^5H^{11}N\Theta^2$	»	»	»	valerianico
Leucina	$\text{Є}^6H^{13}N\Theta^2$	»	»	»	leucinico.

La *glicocolla*, *glicina*, o *zucchero di gelatina* si ottiene mediante la ebullizione cogli alcali, o cogli acidi, dai due acidi naturali; l'ippurico se si tratta l'orina degli erbivori, il glicocolico se la bile. Si può ottenere in preferenza con molta facilità dall'acido ippurico.

Bollita per qualche ora la colla di pesce con acido solforico allungato, dà, assieme cogli altri corpi, anche la glicina (per un processo ignoto). Si può preparare secondo il metodo detto di sopra.

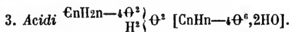
Son dei cristalli, duri lucidi, solubili nell'acqua, meno nell'alcool, e di sapore dolce. Si fondono a 170° C. e non si sublimano. Riscaldati colla barite caustica, si risolvono in ammoniaca, ed in metilammina. La soluzione ha debole reazione acida, e scioglie gli ossidi di rame, e di argento. Trattata coll'acido cloridrico si hanno due combinazioni solubili di *glicocolla cloridrica:* $\text{Є}^2H^5N\Theta^2$. HЄl, e $2(\text{Є}^2H^5N\Theta^2)$.HCl.

L'*alanina* preparabile secondo il metodo 2, non è stata ancora trovata naturalmeute. Forma degli aghi duri, riuniti in ciuffetti, solubili nell'acqua.

La *butalanina* fu trovata nella milza, e nel pancreas dei buoi, e fu preparata artificialmente dall'acido monobromovalerico.

La *leucina* si trova nel formaggio marcio, e sopratutto nei corpi albuminosi che sono in putrefazione ; sta pure in molti organi animali, come nel cervello, nei polmoni, nel pancreas, nelle glandole linfatiche, nel fegato, nella milza ec. In talune malattie si trova in grande abbondanza nel fegato. La formazione dalla gela-

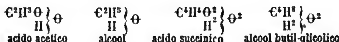
tina, dalla sostanza cornea è comune alla glicina, bollendo quelle sostanze con acido solforico allungato. Si formano delle fogliette cristalline splendenti, molli, bianche; si scioglie la leucina facilmente nell'acqua, dificilmente nell'alcool. Si unisce all' ammoniaca ed agli acidi. Riscaldata al di sopra di 170° si scinde in anidride carbonica e etilamina. La parte volatile di questa reagisce sulla leucina.



3. *Acidi* $\left.\begin{matrix} \text{Є}nH2n{-}4\Theta^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$ [CnHn—4Θ⁶,2HO].

Sin. Serie dell'acido ossalico.

Possono considerarsi come gli alcooli glicolici proprii, completamente ossidati, e stanno a questi, come gli acidi grassi agli alcooli grassi ad uno equivalente.



$\left.\begin{matrix} \text{Є}^2H^3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ acido acetico — $\left.\begin{matrix} \text{Є}^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ alcool — $\left.\begin{matrix} \text{Є}^4H^4\Theta^2_2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$ acido succinico — $\left.\begin{matrix} \text{Є}^4H^8 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2$ alcool butil-glicolico

Preparazione 1. Bollendo i cianidi (ЄnH2nCy2) del glicol di formola immediatamente più alta colla soluzione di potassa (sintesi). Per esempio: acido succinico dal cianoetilene.

2. Ossidando i grassi coll' acido nitrico bollente, si hanno la maggior parte degli anelli di questa serie, e si separano dall' acqua per mezzo di una cristallizzazione frazionata.

Taluni acidi hanno pure un modo speciale di formazione.

Gli acidi di questa serie son tutti solidi, cristallizzabili, e di reazione acida. Poichè tanto l' uno, quanto tutti due gli atomi dell' idrogeno tipico si sostituiscono facilmente dai metalli, così abbiamo due serie di sali: *sali acidi*, e *sali neutri*. Taluni si sublimano senza subire alterazione alcuna. Si conoscono di essi, anidridi, eteri neutri, composti, eteri acidi, amidi, ed acidi aminici, dei quali sarà ricordato il più importante fra gli acidi in questione.

La serie completa è:

			Punto di fusione
Acido	ossalico	$\text{Є}^2H^2\Theta^4$	..... —
»	malonico	$\text{Є}^3H^4\Theta^4$	..... 140°.
»	succinico	$\text{Є}^4H^6\Theta^4$	..... 180°.
»	tartro-vinico	$\text{Є}^5H^8\Theta^4$	..... —
»	adipico	$\text{Є}^6H^{10}\Theta^4$	..... 140°.
»	suberico	$\text{Є}^8H^{14}\Theta^4$	..... 124°.
»	lepargilico	$\text{Є}^9H^{16}\Theta^4$	..... 106°.
»	sebacilico	$\text{Є}^{10}H^{18}O^4$	..... 127°.
»	roccellico	$\text{Є}^{17}H^{32}\Theta^4$	..... 132°.

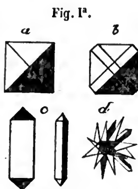
Acido ossalico $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ [C^2O^3,HO oppure C^4H^6,2HO].

L'acido ossalico è un corpo molto diffuso in natura, sopratutto i suoi sali sono elementi comuni delle piante. La combinazione colla potassa si ha, per esempio nelle piante del genere *oxalis*, e *rumex* (donde il nome di acetosella, e di acetosa). L'ossalato di soda sta nella salicornia, nella salsola, ed in altre piante di spiaggia; l'ossalato di ammoniaca si trova nel guano. I piccoli microscopici ottaedri di ossalato neutro di calce si riscontrano nelle cellule di molte parti vegetali; per esempio, nel rabarbaro, in taluni licheni ec.

Lo stesso sale si trova molto spesso nell'orina umana, in quella dei cavalli, e dei conigli, e talvolta si deposita come concrezione nelle pelvi renali, o nella vescica come calcolo di ossalati, o calcolo moriforme. In una certa malattia (nell'ossaluria) l'ossalato di calce si trova in grande abbondanza nella orina.

L'acido ossalico, pel modo come si forma, ha tanto di comune coll'acido carbonico, per quanto è un prodotto molto frequente delle ossidazioni, e si ottiene trattandosi, per esempio, la fibra legnosa, lo zucchero ec. con acido nitrico. Esso per la composizione occupa un grado più elevato dell'acido carbonico, nel quale per la ossidazione si può molto facilmente tramutare.

Fig. I[a].



Cristalli di ossalato di calce. *a. b. c.* ingrandimento di 600 diametri. *d.* di 300, *a. b. c.* Cristalli del parenchima delle foglie della tradescantia discolor. *d.* Gruppo di cristalli del parenchima delle foglie di una cactea.

Dapprima si preparava dai succhi premuti della specie acetosa, ed acetosella. Oggi tutto l'acido ossalico si prepara artificialmente, avendosi l'acido affatto puro pel metodo 1. in piccolo, ed in grande col metodo 2.

1. Si versa sullo zucchero di canna otto parti di acido nitrico del peso specifico di 1,38, si riscalda, si evapora, e si ha una grande massa cristallina di acido ossalico, che colla rimozione dell'acido nitrico aderente, cristallizza nuovamente.

2. Si riscaldano le segature su piatti di ferro con un misto d'idrossido di potassio, e di sodio. L'ossalato di soda ottenuto dalla lisciviazione si trasforma in ossalato di calce, questo si scompone con acido solforico allungato, e la soluzione decantata dal gesso si fa cristallizzare.

L'acido ossalico cristallizzato in prismi grandi pellucidi con acqua di cristallizzazione $C^2H^2O^4.2H^2O$ si scioglie facilmente nell'acqua, e nell' alcool, ed è inalterabile all' aria. Si fonde a 98° nella sua acqua di cristallizzazione, si disidrata, e se ne sublima un poco, mentre un'altra parte si scompone in anidride carbonica, ossido di carbonio, ed acido formico.

Riscaldato colla glicerina si risolve completamente in acido formico e anidride carbonica; riscaldato coll' acido solforico concentrato si risolve in anidride carbonica, ossido di carbonio e acqua. Dall'influenza delle sostanze ossidanti, per esempio, manganese più acido solforico, è trasformato in $2CO^2+H^2O$.

Se l'acido libero si neutralizza completamente od in parte cogli ossidi, o coi carbonati, si avranno gli ossalati. Quelli degli alcali son solubili nell'acqua, la maggior parte non si alterano. L' ossalato neutro di potassa $C^2K^2O^4.H^2O$ ovvero $3H^2O$ forma dei prismi facilmente solubili. Il biossalato ricavato dal succo delle specie oxalis forma dei cristalli solubili, pesanti. Il quadriossalato di potassa $C^2HKO^4.C^2H^2O^4$ si ottiene mescolando una soluzione del sale precedente coll'acido ossalico. L' ossalato di ammoniaca serve come reagente per le combinazioni di calce, l' ossalato di calce, preparato artificialmente è un precipitato bianco insolubile nell'acqua. Il minerale humboldtina delle cave d' ampelite è *ossalato ferroso*.

L'etere etile-ossalico $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\2(C^2H^5)\end{matrix}\right\}O^2$ si ottiene sciogliendo l' acido ossalico nell'alcool assoluto, assoggettandolo al gas acido cloridrico: si precipita con acqua, e si distilla sul cloruro di calcio. È un liquido oleoso, di odore aromatico. L' etere metile-ossalico è solido. L'acido etilossalico $C^2O^2.C^2H^5.H\}O^2$ dà colla potassa una combinazione cristallizzabile. Se si fa agire l'ammoniaca sull'etere etilossalico si ha l' *ossamido* $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$ polvere bianca composta di fini cristalli. L' acido ossamico $\begin{matrix}H^2\\C^2O^2\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}N\\ \\ \}O\end{matrix}$ il quale sta all'acido ossalico, come l'alanina all'acido lattico, si ottiene come polvere bianca, riscaldando l'ossalato d'ammoniaca a 220—230°. Dell' acido ossalico non se ne conoscono nè anidridi, nè cloridi.



Acido succinico $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}$ $[C^8H^4O^6,2HO]$.

Sembra che quest'acido abbia una estensione egualmente grande, come l'acido ossalico. Prende il nome dal succino, e riscaldando questo, esso si volatizza. Si contiene in alcune *ampeliti* (in quelle di Nauemburgo, di Altemburgo), nella trementina, nell'as-

senzio, nella lactuca virosa. Ne tengono pure un poco i tessuti, ed i liquidi animali, come la milza, il timo, la glandola tiroidea, e sopratutto il liquido dei tumori dell' echinococco. Ingerito il malato acido di calce si trasforma, e nell' orina si trova abbondanza di succinato di soda, per lo che nell'orina dei conigli si trova quando si alimentano con carota gialla (Daucus carota). Il malato di soda all'opposto, circolando col sangue si ossida in modo straordinario fino a divenir carbonato di soda. E i liquidi fermentati contenenti spirito di vino ne contengono pure un poco.

Preparazione 1. Si fa fermentare il malato di calce con acqua e lievito di birra (oppure formaggio) in un luogo riscaldato a 30—40° 2° Si assoggetta alla distillazione secca il succino. Il distillato si riscalda fino alla ebullizione e si filtra a caldo. In ragione che si raffredda, cristallizza l'acido succinico, il quale si purifica per mezzo di una ulteriore cristallizzazione. 3. Sintesi dal cianido di etilene (vedi sopra) 4. Ossidando i grassi e la cera coll'acido nitrico.

Esso è a prismi incolori, inodori, oppure è a foglielte: si scioglie con molta facilità nell'acqua, meno nell'alcool, ed appena nell'etere. Si fonde a 180°. L'acido fuso bolle a 235° e nella massima parte si risolve in acqua ed in anidride succinica $\overset{\prime\prime}{C^4H^4O^2}\}O$. Il cloro, e tutti i forti ossidanti non hanno nessuna azione sull' acido succinico.

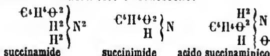
L'acido grezzo, colorato in giallo, unito con un poco di olio di succino, preparato colla distillazione secca è riconosciuto nelle officine come acido *succinico empireumatico*.

I sali, i succinati, possono riscaldarsi, senza che si scompongono, sino a 200°. Il succinato d'ammoniaca in soluzione, secondo talune farmacopee è riconosciuto officinalmente come *ammonium succinicum piro-oleosum*. Le combinazioni di calce neutre ed acide cristallizzano nello stesso modo, come l'etere etil-succinico.

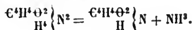
I prodotti di sostituzione del bromo: gli acidi monobromosuccinico, dibromosuccinico sono interessanti come anelli nella preparazione sintetica degli acidi malico, e tartarico (vedi più sotto).

Il clorido di succinile $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ può addursi in questo luogo come esempio di un clorido di un radicale acido a due equivalenti, ed è un liquido fumante, che è scomposto dall' acqua. Si ottiene dalla distillazione dell'anidride succinica col pentaclorido fosforico.

Amidi dell'acido succinico. Si conoscono:



L'amide si forma agendo l'ammoniaca sull'etere etil-succinico; l'imido, se si riscalda la stessa amide a 100°.



$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^2\\ H^4\end{matrix}\right\}N^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^2\\ H\end{matrix}\right\}N + NH^3.$$

Se si bolle coll'ammoniaca una combinazione di argento dell'imido, ne risulta *succinamato di argento.*

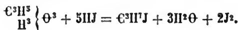
Possiamo passar sotto silenzio gli altri membri di questa serie: gli acidi adipico, lepargilico, e sebacilico si trovano in unione, se si trattano i grassi coll' acido nitrico ; l' acido suberico si ottiene coll'acido nitrico nei prodotti di ossidazione del sughero, e l' acido roccellico si trova in alcuni licheni (specie roccella).

C. I. Corpi grassi con radicali privi di ossigeno a tre equivalenti.

Ci riuscirà facile, costruire i radicali a tre equivalenti dai radicali del glicol, nello stesso modo come costruimmo questi dai radicali alcoolici ad equivalente; la diminuzione dell'idrogeno si avanza fino alla unità; perciò si corrispondono:

ad uno equivalente	a due equivalenti	a tre equivalenti
CH^3	CH^2	CH
C^2H^5	C^2H^4	C^2H^3
C^3H^7	C^3H^6	C^3H^5
C^5H^{11}	C^5H^{10}	C^5H^9

Ma le serie di combinazioni, che danno questi radicali, sono molto più incomplete di quelle del radicale glicol. Fra gli alcooli si conoscono solo bene quelli col radicale C^3H^5 (glicerile) e fra i cloridi, ed i bromidi si conoscono le combinazioni con CH, e C^3H^5. Mediante certe reazioni si trasformano in combinazioni con radicali ad uno equivalente; per esempio, trattata la glicerina ad una temperatura elevata, con acido jodidrico, si ha per risultato l'iodido di propilo:



$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 5HJ = C^3H^7J + 3H^2\Theta + 2J^2.$$

1. *Cloridi, bromidi,* ec. $\left.\begin{matrix}C^nH'''^{2n-1}\\ Cl^3\end{matrix}\right\}$ ec.

Annoveriamo in questo luogo:

$CHCl^3$ cloroformio ($C^2H^3Cl^3$) *	$CHBr^3$ bromoformio ($C^2H^3Br^3$)	CHJ^3 Jodoformio
$C^3H^5Cl^3$ clorido di glicerile, o tricloridrina	$C^3H^5Br^3$ bromido di glicerile o tribromoidrina.	

* Di questa composizione se ne conoscono molti corpi, che probabil-

Cloroformio $\text{Є}HCl^3$ [C^2HCl^3].

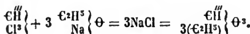
Si è già ricordato, che il cloroformio deriva dal clorido metilico, e dal gas idrogeno bicarbonato, mediante una lenta sostituzione dell'idrogeno. Si potrebbe adunque contrassegnare pure come clorido diclorometilico $\text{Є}\overset{\prime}{H}Cl^2.Cl$. Si ha pure in diversi altri modi, per es.: distillando alcool, spirito di legno, acetone, olio di trementina ed altri corpi con acqua e cloruro di calce. Questo processo, che non si conosce abbastanza nel suo esatto corso, è adoperato generalmente per procurare delle grandi quantità di cloroformio.

Nelle fabbriche si distilla una parte di cloruro di calce con un ottavo di spirito di vino e quattro parti di acqua in grandi recipienti da distillazione. Dal distillato che si compone di due strati (cloroformio ed acqua) si separa il cloroformio, si lava con acqua, e si rettifica sul cloruro di calcio.

È un liquido incolore, mobile, pesante (peso specifico 1,525) bolle a 62° ; è appena solubile nell' acqua, ma si mescola coll' alcool, e coll' etere. Sono sciolti dal cloroformio il solfo, il fosforo, l'iodio, le resine, e parecchi idrocarburi solidi ; è di odore piacevole, rassomigliante a frutti, etereo, raffreddante; inspirato in una certa quantità produce deliquio, insensibilità, e rilasciamento muscolare. Per questo si usa per narcotizzare nelle operazioni, nelle resezioni articolari ec. Difficilmente si accende e quindi brucia con fiamma verdognola.

Se si distilla il cloroformio in una corrente di gas cloro, perde il resto d' idrogeno che tiene, e si trasforma in cloruro di carbonio. Non è alterato dall' acido solforico concentrato. Per provare adunque se nel cloroformio ci è impurità, si agita con acido solforico concentrato, e se è puro deve rimanere incolore. Riscaldato in un tubo ermeticamente chiuso con potassa caustica si forma formiato di potassa, e cloruro di potassio.

Una reazione, nella quale comparisce di nuovo il $\text{Є}H$ a tre equivalenti dipende dalla influenza dell'alcool sodico sul cloroformio:



$$\left.\begin{matrix}\text{Є}\overset{\prime\prime\prime}{H}\\ Cl^3\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^5\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = 3NaCl = \left.\begin{matrix}\text{Є}\overset{\prime\prime\prime}{H}\\ 3(\text{Є}^2H^5)\end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

---

mente non sono identici col clorido di $\text{Є}^2\overset{\prime\prime\prime}{H}{}^3$ ma gli sono soltanto isomeri, come il clorido bicloretilico $\text{Є}^2H^3Cl^2.Cl$; clorido monocloroetilenico $\text{Є}^2H^3Cl.Cl^2$.

Ne risulta, come si vede, un corpo che può esser considerato come alcool a tre equivalenti, nel quale H^3 vien sostituito da 3 di etile.

Il bromoformio $\text{€}HBr^3$ nasce dall'azione dei bromuri sullo spirito di legno ec.

È un liquido incolore.

L'iodoformio $\text{€}HJ^3$ è solido, cristallizza in squamette gialle cristalline. Ha un odore simile allo zafferano.

Il clorido di glicerile, la tricloridrina $\text{€}^3H^5Cl^3$ sta alla glicerina (alcool) che si descriverà in breve, come il cloruro di etile all'alcool etilico. Si prepara nello stesso modo: influenza del clorido di fosforo sulla glicerina. Ha un odore simile al cloroformio e bolle a 155°. Se invece del clorido fosforico si prende il bromido fosforico, ne risulta la tribromidrina $\text{€}^3H^5Br^3$.

2. *Alcooli* $\left.\begin{matrix}\text{€}nH2n-1''' \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ (Glicerine.

1. Glicerina (propilglicerina) $\left.\begin{matrix}\text{€}^3H^5 \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$

2. Amilglicerina . . . . $\left.\begin{matrix}\text{€}^5H^9 \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$

Glicerina olio dolce $\left.\begin{matrix}\text{€}^3H^5 \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ [$C^6H^5O^3,3HO$].

Non si trova mai libera. Ma gli eteri composti della stessa, coi radicali degli acidi grassi, e dell'acido oleico sono gli elementi essenziali dei grassi, e degli olii naturali, animali, e vegetali. Si ottiene da essi la glicerina, come si separa da un etere etilico composto, l'alcool etilico. Il metodo più antico è quello in cui si riscalda l' olio, per es., quel di olive coll' ossido di piombo, ed acqua; ne risultano sali di piombo di quelli acidi che vi erano congiunti e la glicerina. S' impastano con acqua i sali di piombo vischiosi (empiastro) e si tolgono via ; coll' idrogeno solforato si precipita allo stato di solfido dalla soluzione rimanente un po'di piombo che vi resta, e si concentra. Oltre all' ossido di piombo possono pure adoperarsi altre basi che formano sali insolubili cogli acidi grassi per es. la calce.

Ultimamente si è ottenuta nelle fabbriche, la glicerina molto pura sdoppiando i grassi coll'acqua a temperatura elevata (sottoponendoli all' azione del vapore acquoso soprascaldato). Si fissa l'acqua, ed i grassi si risolvono in acidi grassi e glicerina la quale si scioglie nell'acqua. Quelli perchè leggeri galleggiano su questa soluzione acquosa.

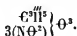
La glicerina è un liquido incolore, inodore, di consistenza sciropposa (peso specifico 1,27) è di sapore dolce piacevole. Si me-

scola coll'acqua, e coll'alcool, ma non coll'etere; scioglie un poco di litargirio, gli alcali, molti sali, specialmente quelli deliquescenti, e l'iodio ec. Si possono espellere, mediante la temperatura di 120°, le piccole quantità di acqua che ci ha nella glicerina del commercio. Bolle a 275—280°, e inalterabile per la massima parte distilla. Si volatilizza però più facilmente in una corrente di vapore acquoso.

Fra le metamorfosi, le più importanti sono le seguenti:

1. Per mezzo dell' ossidazione si ha l' acido glicerico (vedi più appresso);

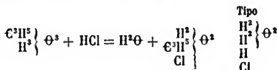
2. Se si fa gocciolare la glicerina in un miscuglio freddo di acido solforico concentrato, ed acido nitrico, e se poi si versa il tutto nell'acqua, si precipita al fondo un liquido oleoso la nitroglicerina. Lavata con acqua, e fatta stare sul cloruro di calcio ; si ottiene pura. È di colore giallo-pallido, riscaldata e battuta esplode, e si usa perciò sotto il nome di olio detonante. Secondo la sua composizione essa è l'etere nitrico neutro della glicerina.

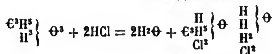


3. Riscaldata colle sostanze avide di acqua come acido solforico, fosforico, concentrati, solfato acido di soda ec. sviluppa acroleina (vedi più appresso).

4. A pressione elevata riscaldata cogli acidi grassi, si originano gli eteri composti con uno, due, tre radicali acidi (grassi artificiali).

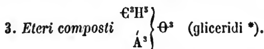
5. Per l' influenza di una temperatura a 100°, sulla glicerina satura di acido cloridrico, ed a pressione elevata si formano le cloridrine che derivano dal tipo misto acqua acido cloridrico, e prendono un posto intermedio fra la glicerina ed il triclorido di glicerina:





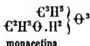
Finalmente dalla dicloroidrina sotto l'azione del clorido fosforico si ottiene il clorido di glicerilo già noto. Combinazioni costruite in un modo affatto simile si hanno coll'idrogeno bromato.

In grande la glicerina si ebbe per incidente nella preparazione degli acidi grassi solidi, o per la fabbricazione delle candele steariche, ed oggi si usa in modi svariati. Serve nella medicina come mezzo dolce involvente che supplisce lo sciroppo di zucchero, per uso esterno, in cui ha il vantaggio di non divenir rancido come il grasso, e si toglie facilmente dalla cute che rende cedevole, e non si dissecca. Quindi con essa si ungono le parti delicate delle macchine, per esempio i cronometri, mantiene i capelli molli, e lucidi, ec. Le preparazioni anatomiche, sopratutto le sezioni microscopiche dei tessuti sono dalla glicerina conservate trasparenti, e per lungo tempo.



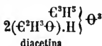
3. *Eteri composti* $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ \acute{A}^3\end{matrix}\right\}O^3$ (gliceridi *).

Si comprende facilmente, che la glicerina dà tre diversi eteri composti, secondo che 1, 2 o tutti 3 gli atomi d'idrogeno sono sostituiti dai radicali acidi; p. es.:



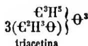
$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ C^2H^3O.H^2\end{matrix}\right\}O^3$

monacetina



$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ 2(C^2H^3O).H\end{matrix}\right\}O^3$

diacetina



$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ 3(C^2H^3O)\end{matrix}\right\}O^3$

triacetina

I mono, e digliceridi sono solamente prodotti artificiali, i trigliceridi (degli acidi grassi più elevati) si trovano nell'olio, e nei grassi naturali.

Per ottenere i gliceridi, si riscalda per qualche tempo la glicerina cogli acidi alla pressione ordinaria, od in tubi chiusi. I gliceridi degli acidi grassi a bassa composizione, come l'acido acetico, e l'acido butirrico, sono dei liquidi, di consistenza oleosa, che in parte si mescolano coll'acqua, od in essa si sciolgono un poco. La trilaurina $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ 3(C^{12}H^{23}O\end{matrix}\right\}O^3$ si trova nei frutti di lauro, e nelle fave del pichurim. I gliceridi di acido stearico sono sostanze cristalline bianche insolubili nell'acqua, solubili nello spirito di vino riscaldato. La *tripalmitina* si può ottenere artificialmente, ed è parte componente della maggior parte dei grassi; se si raffredda l'olio di ulive fino sotto 0° si divide in masse molli cristalline di color bianco-giallo, che si possono separare dalla parte che è rimasta liquida. Ripetendosi questa operazione, si otterrà pura. La

---

* $\acute{A}$ significa un radicale acido ad uno equivalente.

parte di olio di ulive che è rimasta liquida nella congelazione è principalmente la *trigliceride* dell'acido oleico che ora descriveremo (trioleina), dalla cui presenza più o meno abbondante nei grassi, dipende l'essere molli, od oleosi. La trioleina è incolore, ed inodore, liquida insolubile nell'acqua, e si rapprende in una massa cristallina a — 5°.

Gli acidi diidrici, e poliidrici danno pure gliceridi (di natura un poco più complicata) dei quali taluni son neutri, taluni acidi; acido solfoglicerico, acido acetoglicerico.

I grassi naturali son miscugli di diversi trigliceridi, come dell'acido capronico, e caprinico, dell' acido butirrico, e palmitico, dell'acido stearico ed oleico. Non ci ha differenza alcuna tra i grassi vegetali ed animali. Si trovano in preferenza i grassi animali nel tessuto connettivo, ma si trovano pure negli altri organi, nei muscoli, nei visceri, nella midolla delle ossa ec. Fra le parti dei vegetali i semi ne sono forniti a dovizia. Da questi si ottengono gli olii, od i grassi colla pressione (a caldo o a freddo); dalle parti animali si ottengono colla fusione dopo di essere state lacerate e distrutte meccanicamente le cellule adipose.

Le proprietà dei grassi e degli olii son ben conosciute. Si distinguono dai così detti olii eterei per non esser volatili, per cui fanno sulla carta una macchia trasparente durevole.

Si possono riscaldare fino a 200°—300° senza che subiscano una alterazione essenziale; ad una temperatura più elevata bollono e si scompongono, sviluppando diverse sostanze puzzolenti. Sono di un uso molto esteso nella medicina internamente ed esternamante; servono per l'illuminazione, per la preparazione della stearina, della glicerina, dei saponi e degli empiastri.

I saponi sono sali alcalini ad acido grasso. Si ottengono perciò scomponendo i grassi colla soluzione di potassa, o di soda: questo processo dicesi *saponificazione*. Se si bolle un grasso con potassa allungata, si ha una soluzione densa, la soluzione di sapone, che consiste in palmitato e stearatato di potassa più glicerina. Fatta evaporare, rimane il tutto molle, ed untuoso, e rappresenta un sapone detto molle o sapone di potassa. Se alla soluzione calda di questo sapone si aggiunge il sale marino questo entra in azione scambievole coi sali grassi di potassa e si ha cloruro di potassio e sapone di soda. La presenza del cloruro di potassio, toglie nello stesso tempo la solubilità dei saponi nell' acqua, sicchè sulla soluzione di esso il sapone forma uno strato separato. I saponi di soda raffreddandosi non rimangono molli ed untuosi, ma diventano duri. I saponi ordinarii sono di soda. Si distinguono ancora più accuratamente secondo il grasso, dalla cui saponificazione si sono ottenuti; si hanno perciò saponi di sevo, saponi di olio di palma, di cocco ec. Il sapone medicinale (sapo medicinalis) è un sapone di soda preparato dall' olio di olive. Agginngendovi dei mezzi coloranti, e degli olii eterei odorosi si ottengono i saponi fini per toletta.

Gli empiastri sono i sali di piombo degli acidi grassi solidi, e son preparati riscaldando il grasso suino con ossido di piombo, ed acqua. Essi so-

no masse molli, gialle, tremole e che divengono fragili col freddo, quando si elimina la glicerina coll'acqua. Deve qui ricordarsi l' empiastro semplice di Diachylon (emplastrum plumbi simplex, od empiastro adesivo). Coll' aggiunta di altre sostanze all' empiastro semplice si ottengono i diversi altri empiastri.

C. II. Corpi grassi con radicali ossigenati a tre equivalenti.

Questo sarebbe il posto di quelli acidi che stanno agli alcooli tribasici come l' alcool etilico sta all' acido acetico, od il glicol etilenico all' acido ossalico.

Di tali acidi non se ne conosce che uno, cioè quello che corrisponde alla glicerina:



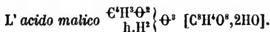
$$\left.\begin{matrix}€^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 \qquad \left.\begin{matrix}€^3H^2\Theta\\h^2H\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

glicerina — acido glicerico

L'*acido glicerico* $€^3H^6\Theta^4$ nasce dalla ossidazione della glicerina coll'acido nitrico, mescolando quella coll' acqua, e coll' acido nitrico, durante 5 o 6 giorni.

L'acido non cristallizza, ma forma uno sciroppo incolore. Esso è triidrico, ma unibasico, cioè si può in esso sostituire solo un atomo H dal metallo.

Come acido unico ad alcool sconosciuto deve qui citarsi:



L' *acido malico* $\left.\begin{matrix}€^4H^3\Theta^2\\h.H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$ $[C^8H^4O^8,2HO]$.

L' acido malico è molto diffuso nel regno vegetale; è causa del sapore acido dei frutti, per esempio delle mele immature, delle sorbe ec. Dall'altra parte in molte piante si contengono i suoi sali, come quelli formati da esso e dal potassio, dal magnesio e dal calcio. Ricordiamo solo i frutti delle specie di ribes, le prugne, le ciriege l' erba polposa del sempervirum ecc. I frutti son pure il materiale per la sua preparazione.

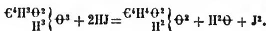
Si spremono i frutti immaturi del sorbus aucuparia (sorbo), si bolle il succo per la separazione dei corpi albuminosi, si filtra, e si neutralizza il succo acido col latte di calce. La polvere arenosa di malato di calce si trasforma mercè l' acido nitrico in nitrato di calce e acido malico il quale si precipita poi allo stato di malato di piombo, e questo si scompone mercè l'idrogeno solforato. Il liquido filtrato dal solfuro di piombo è una soluzione acquosa di acido malico.

Cristallizza molto difficilmente; dalla soluzione evaporata fino a consistenza sciropposa si ottengono delle squame, e dei mammelloni deliquescenti. È solubilissimo nell' acqua, e nello spirito. La soluzione ha forte sapore acido. Si fonde a 100° C.

Per la sintesi vedi pag. 3.

I malati si trovano in natura belli e fatti; per lo più cristallizzano bene, e si ottengono neutralizzando l'acido libero. Che ci siano due specie di malati, si fa manifesto dai due atomi d'idrogeno basico. Il terzo atomo, fa come il secondo atomo nell' acido lattico, ed è sostituibile dall' acetilo nell'etere malico neutro. Il malato di calce forma cristalli rombici grandi trasparenti con $8H^2\Theta$. Nell'estratto officinale di malato di ferro ci ha un malato ferroso non conosciuto abbastanza, che si ottiene facendo digerire la limatura di ferro nel succo delle mele, sciogliendo, ed evaporando. Alle due specie di sali corrispondono l' etere malico-neutro e l' etere malico-acido.

Scomposizioni. 1. Riscaldando l'acido malico coll'acido idrojodico concentrato si trasforma in acido succinico:



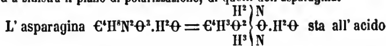
$$\left.\begin{matrix}C^4H^3\Theta^2\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 2HJ = \left.\begin{matrix}C^4H^4\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + H^2\Theta + J^2.$$

2. Se si riscalda l'acido malico fino al suo punto di fusione, si avrà, distillando, acqua, acido malico, e la sua anidride, mentre rimane un nuovo acido, l' acido fumarico $C^4H^4\Theta^4$. Noi ci limitiamo in preferenza a questi due acidi, perchè essi sono isomeri e duobasici, e perchè l'acido fumarico fu trovato pure nel lichene islandico, nella fumaria officinalis, nella corydalis bulbosa, e nei funghi (Boletus).

Amidi del radicale $C^4H^3\Theta^2$.

I più importanti sono il *malamido*, l'asparagina, e l'acido asparaginico metameri con quello.

Il malamido $C^4H^8N^2\Theta^3$ si ottiene mettendo l'ammoniaca nell' etere etilmalico acido, si formano dei cristalli, la soluzione dei quali devia molto più a sinistra il piano di polarizzazione, di quelli dell'asparagina:



L' asparagina $C^4H^8N^2\Theta^3.H^2\Theta = C^4H^3\Theta^2\left\{\begin{matrix}H^2\}N\\ \Theta\\ H^3\}N\end{matrix}\right..H^2\Theta$ sta all' acido malico, come probabilmente la glicocolla all' acido glicolico. Si trova nei succhi vegetali, segnatamente negli asparagi, nelle radici di altea, e di liquirizia, nei germogli delle leguminose (pi-

selli) sopratutto se questi si sviluppano all'ombra, nella scorzonera hyspanica ec. Spremuto, filtrato ed evaporato il succo degli asparagi, dopo un lungo riposo si depositano i cristalli di asparagina. Son grandi, diafani, solubili specialmente nell'acqua calda, e di un sapore fresco. La soluzione devia debolmente a sinistra il piano di polarizzazione.

L'asparagina si combina cogli acidi e coi sali, come l'alanina, e contiene idrogeno sostituibile da metalli. Bollendola con acqua, o con acidi allungati si appropria $H^2\Theta$ e si trasforma in acido asparaginico e in ammoniaca.

D. Corpi grassi con radicali a quattro equivalenti.

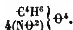
1. Natura alcoolica.

1. *Propilficite* $\left.\begin{matrix}\overset{''''}{C^3H^4} \\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$ è un alcool simile allo zucchero costruito sinteticamente (forse omologo coll'eritromannite) che si prepara da un corpo cloridiniforme con un metodo del quale non ci occupiamo qui di proposito. È una sostanza amorfa, incolore, vischiosa; igroscopica ; la soluzione acquosa scioglie la calce, la barite, l'ossido di piombo ec. mentre che H^2 son sostituiti dal metallo. Se dall'etile son sostituiti tre, o quattro H, si ha l'etere trietilico, o tetraetilico del propilficite.



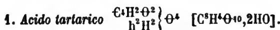
2. *Eritroglicina, ficite* $C^4H^{10}\Theta^4 = \left.\begin{matrix}\overset{''''}{C_4H^6} \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4.$

Trovasi in un alga (protococcus vulgaris) e si può ottenere pure da un lichene (Roccella). È in prismi trasparenti, solubili nell'acqua, di sapore dolce, e si fonde a 120°. Sciogliendola nell'acido nitrico fumante a freddo, si ha acido nitro-ficitico:



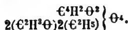
$$\left.\begin{matrix}C^4H^6 \\ 4(N\Theta^2)\end{matrix}\right\}\Theta^4.$$

2. Natura acida.



1. *Acido tartarico* $\left.\begin{matrix}C_4H^2\Theta^2 \\ h^2H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$ $[C^8H^4\Theta_{10},2HO]$.

La formola dell'acido tartarico è constatata come acido tetraidrico ma duobasico per la esistenza di un etere tartarico, in cui 2H sono sostituiti da $2(C^2H^5)$, essendo gli altri non basici H^2 sostituiti da $2(C^2H^3\Theta)$:

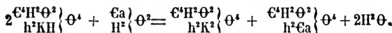


$$\left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2 \\ 2(C^2H^3\Theta)2(C^2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

L'acido tartarico è uno di quelli conosciuti da antichissimo tem-

po e molto diffuso nel regno vegetale. La sorgente principale ne è il tartaro che si deposita dal vino (bitartrato di potassa). Si trova poi nella maggior parte dei frutti acidi acerbi, o libero, od in combinazione colla potassa, e colla calce, nelle sorbe, nei tamarindi, nei citrioli, nelle radici, ec.

Secondo il processo adoperato nelle fabbriche si ricava l' acido tartarico dal tartaro. Essendo sciolto nel succo dell' uva, appena che per la fermentazione cresce la quantità di alcool, il tartaro non può più star sciolto ; e si deposita sulle pareti, e nel fondo dei vasi da fermentazione in forma di squamette cristalline, che son fortemente colorate specialmente nel vino rosso. Il tartaro greggio si scioglie con acqua calda, e si neutralizza questa nuova soluzione col latte di calce; donde una metà dell' acido tartarico rimane in soluzione come sale neutro di potassa, l' altra metà si precipita come sale neutro di calce.



$$2\left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\h^2KH\end{matrix}\right\}\Theta^4 + \left.\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\h^2K^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + \left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\h^2Ca\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2H^2\Theta.$$

Allora se si tratta la soluzione di sale di potassa con una soluzione di cloruro di calcio, tutto l' acido tartarico si trasforma in tartrato neutro di calce. Si lava questo con acqua, si scinde con acido solforico allungato, e si fa cristallizzare il liquido decantato dal gesso.

Con questo processo l' acido tartarico si può ricavare dal tartaro ; le seguenti maniere di formazione hanno un interesse specialmente teoretico:

1. La formazione dall'acido bibromo succinico (vedi pag. 3).

2. La formazione dall' ossidazione dello zucchero di latte, e della gomma. Se in proporzioni convenienti uno di questi corpi è trattato con acido nitrico, nel liquido si trova acido tartarico (assieme coll'acido saccarico, e coll'acido mucico).

L' acido tartarico cristallizza molto facilmente, e dall' acqua in grandi cristalli incolori, con superficie spesso emiedriche. Si scioglie nell' acqua fredda, ma molto più nella calda, si scioglie pure nell' alcool, ed ha un sapore fortemente acido, ma piacevole. La soluzione devia a destra il piano di polarizzazione. Si fonde a 170° —180°.

Tartrati, o sali tartarici. Quelli con due equivalenti di metallo si contradistinguono come sali neutri, quelli con uno equivalente come acidi. I sali alcalini neutri sono facilmente solubili nell' acqua; gli acidi si sciolgono difficilmente, la maggior parte sono inalterabili. Il tartrato neutro di potassa $C^4H^4K^2\Theta^6$ si rapprende in

cristalli diafani facilmente solubili, di sapore salso amarognolo. Si ottiene neutralizzando l'acido tartarico col carbonato di potassa. Si conosce nelle officine come tartarus tartarizatus. Il cremor di tartaro, o il bitartrato di potassa $C^4H^5KO^6$ forma cristalli, o squame bianche dure, difficilmente solubili nell'acqua fredda, più solubili nella calda, ed insolubili nell'alcool. Per la sua grande capacità a cristallizzare, il tartaro si può avere molto puro. Col riscaldarsi e coll' arroventarsi si trasforma in puro carbonato di potassa e carbone. Si adopera in medicina come catartico.

Tartrato di potassa, e di soda (sal di Seignette) $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\H^2KNa\end{matrix}\right\}O^4$ si ottiene dalla neutralizzazione del tartaro col carbonato di soda. Si scioglie e cristallizza facilmente, ed in belle forme, in colonne rombiche grandi, e diafane. È parte componente della così detta polvere di Seidlitz. Il tartrato neutro di calce $C^4H^4CaO^6$ è un precipitato bianco cristallino insolubile nell' acqua. È assorbito dagli acidi, e dalla soluzione di sale ammoniaco. Il tartrato antimonico-potassico, tartaro emetico $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\H^2(SbO)K\end{matrix}\right\}O^4$ in cui SbO funziona da radicale positivo ad un equivalente, si ottiene bollendo una soluzione di tartaro coll' ossido d' antimonio. Raffreddata la soluzione, facilmente precipitano cristalli efflorescenti con $\frac{1}{2}\,H^2O$, e che si risolvono a contatto dell'aria in una polvere bianca. Si scioglie nell'acqua, sopratutto se è calda, ed ha un sapore nauseoso metallico. A piccole dosi eccita violento vomito, e nella medicina si usa col nome di tartaro emetico.

Una combinazione simile, meno conosciuta verosimilmente col radicale dell'acido borico, si è il tartaro borato officinale (tartarus boraxatus officinalis), che si ottiene evaporando le soluzioni di cremor di tartaro, e di borace unite insieme.

Gli eteri dell' acido tartarico, in corrispondenza dei sali, son di due specie, neutri, ed acidi. Questi contengono ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dai metalli, e quindi rappresentano gli acidi unibasici.

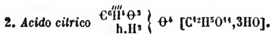
Decomposizioni. Se l'acido tartarico si riscalda al di là del suo punto di fusione, si trasforma in un acido isomero (acido metatartarico); inoltre si anidrifica formando l' anidride tartarica, e qualche altro acido. Finalmente colla distillazione a secco si sviluppano acido acetico, acido formico, acido lattico, aldeide, etilene, acido carbonico, ec.

L'acido solforico concentrato distrugge l'acido tartarico; l'acido nitrico concentrato lo cambia in acido nitro-tartarico.

Deve pur ricordarsi, che non ci ha un solo acido tartarico, ma che ne

esistono per lo meno cinque della composizione $\text{Є}^4H^6\Theta^6$, pei quali tutti valgono le stesse proporzioni chimiche ; essendo diverso il sistema di cristallizzazione, e di polarizzazione. Abbiamo:

1. L'acido tartarico comune, o destrogiro che è stato descritto più sopra. Cristallizza a rombi; devia a destra.
2. Acido tartarico levogiro. Cristallizza a rombi. Devia a sinistra.
3. L'acido paratartarico (acido uvico) cristallizza nel sistema triclino, e non ha azione ottica. Si trova in ogni tartaro greggio, in piccola quantità. Se si fa stare l'acido tartarico greggio che si è separato da quello, i cristalli di quest'acido contenenti acqua di cristallizzazione, vanno in efflorescenza, diventando bianchi, e si fanno facilmente sciogliere dal restante acido tartarico ordinario. Se si mescolano insieme gli acidi tartarici devianti la luce a destra, ed a sinistra, la soluzione perde l'azione ottica, e contiene acido uvico.
4. L'acido tartarico inattivo, non risolvibile in destrogiro e levogiro, e che non si può formare da essi.
5. L'acido metatartarico che si ottiene dal 1, col calore, ed è deliquescente.



2. *Acido citrico* $\left.\begin{matrix}\text{Є}^6H^4\Theta^3 \\ h.H^3\end{matrix}\right\}\Theta^4$ $[C^{12}H^5O^{11},3HO]$.

Nell'etere normale citro-etilico (con 3Є^2H^5) un atomo d'idrogeno (h) si fa sostituire dall'acetilo, come nell'acido glicolico. L'acido citrico adunque è tetraidrico, e tribasico.

L'acido citrico si trova in parte negli stessi frutti nei quali ci ha l'acido tartarico, e l'acido malico; la sua sorgente principale sono però i limoni. I sali di esso trovansi in molte parti dei vegetali, per es. nei tuberi dell'Heliantus tuberosus, nelle radici della robbia ec.

Per *la preparazione*, che si preferisce nelle fabbriche, si spremono i limoni ; si filtra il succo, si neutralizza col carbonato calcare, e si ha un precipitato bianco, citrato neutro di calce. Questo si sdoppia con acido solforico allungato, e si evapora il liquido chiarificato.

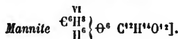
L'acido citrico è in forma di grandi cristalli diafani, i quali sembra, contengano una molecola di acqua di cristallizzazione. Essi divengono anidri con un lento disseccamento, ma non opachi, si sciolgono facilmente nell'acqua, nell'alcool, nell'etere; riscaldandosi si fondono.

I sali (citrati) formati da esso acido son di tre specie. Quelli degli alcali son solubili nell'acqua. È caratteristico il tricitrato di calce che è insolubile nell'acqua calda, ma si scioglie nella fredda. L'acido citrico, od i suoi sali alcalini danno quindi coll'acqua di calce, un precipitato, se si riscaldano fino alla ebullizione. Gli eteri, e gli eteri acidi corrispondono ai sali.

Decomposizioni. Se l'acido citrico si riscalda al di sopra del suo punto di fusione a 175° si sviluppa l'acqua, e nel residuo rimane una massa bruna, che contiene un nuovo acido, l'acido aconitico $C^6H^6\Theta^6$ che prende il suo nome dall'aconito napello in cui fu trovato la prima volta. Si trova pure nelle specie Equisetum, e nel Delphinium consolida. Alla luce solare il cloro attacca fortemente l'acido citrico, e fra l'altro forma un acetato di metile sei volte clorato, ed un corpo che odora come canfora.

E. Corpi grassi con radicali a sei equivalenti.

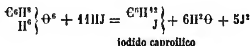
1. Natura alcoolica.



Mannite $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{C^6H^8}\\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$ $C^{12}H^{14}O^{12}]$.

La natura alcoolica della mannite risulta:

1. Dalla formazione della nitromannite;
2. Dalla riduzione, che essa subisce da HJ in modo analogo alla glicerina, risultandone una combinazione di un radicale alcoolico ad un equivalente.



$$\left.\begin{matrix}C^6H^8\\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6 + 11HJ = \left.\begin{matrix}C^6H^{12}\\ J\end{matrix}\right\} + 6H^2\Theta + 5J^2$$

jodido caproilico

La mannite si trova in molte piante, per es. nella manna, vale a dire, nel succo trasudato da parecchie specie di fraxinus, dei ciliegi, di pomi, dei larici, nel succo di sedano, nella melata di talune piante, nelle alghe e nei funghi.

Con moltissima facilità si separa dalla miglior sorta di manna (manna calabrina) estraendola con debole alcool bollente, filtrandola, e cristallizzando un pajo di volte la poltiglia cristallina che si ha.

Sintesi. Se si mette l'amalgama di sodio in una soluzione concentrata di zucchero di canna modificato (vedi appresso) H^2 entra nella molecola dello zucchero, e si ha una cristallizzazione di mannite.

Forma degli aghi, o prismi grandi, lucenti come seta, solubili nell'acqua, e nell'alcool, e di sapore dolce. Si fonde a 160—165°.

La *nitro-mannite*, od *acido nitrico-mannitico* $\left.\begin{matrix}C^6H^8\\ 6(N\Theta^2\end{matrix}\right\}\Theta^6$ si ha quando si mescola insieme mannite, acido nitrico e solforico, ed il tutto si mette nell'acqua. Allora si separa la nitro-mannite in

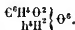
aghi splendenti come seta che con rapido riscaldamento, e percossi esplodono.

La dulcite $C^6H^{14}O^6$ è isomera colla mannite, ha sapore dolciastro, e si trova nel Melampyrum nemorosum, nella Scrophularia, ed in altre piante.

La quercite e la pinite $C^6H^{12}O^5$ hanno grande somiglianza coi corpi precedenti. La prima sta nelle ghiande, l'altra sta nella resina del pinus lambertiana.

2. Natura acida.

In questo luogo si debbono riferire due acidi isomeri esaidrici, e duobasici, l'acido mucico, e l'acido ossalico:



$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ h^4H^2 \end{matrix}\right\} O^6.$$

L'acido mucico si forma insieme all'acido ossalico trattando lo zucchero di latte, la dulcite, la gomma con acido nitrico. È una polvere cristallina bianca, difficilmente solubile nell'acqua. Dà sali ed eteri di due specie.

L'acido lattico si ottiene trattando cautamente lo zucchero di canna con acido nitrico del peso specifico di 1,25. Non cristallizza, ma forma una massa incolore igroscopica.

II. Combinazioni subidrogeniche, ed idrati carbonici.

Fra i corpi grassi dei quali abbiamo finora parlato, s'include un gruppo più piccolo, ma sempre però importante di corpi che si distinguono dai primi perchè contengono due atomi d'idrogeno in meno. Del resto la maggior parte delle serie dei corpi grassi hanno qui i loro affini corrispondenti per es.:

Corpi grassi		Corpi subidrogenici	
$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ J \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ J \end{matrix}\right\}$
alcool propilico	jodido propilico	alcool allilico	jodido allilico
$\left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$
acido butirrico	acido succinico	acido crotinico	acido fumarico, e maleico

Il carattere distintivo delle sostanze subidrogeniche si è, che il meno di H^2 non eleva il valore equivalente dei radicali. C^3H^5 funziona come C^3H^7 da uno equivalente, quantunque soglia esser da tre equivalenti. Si può ammettere, che tutti i corpi di questa classe non sono saturi, ci ha una rea-

zione fondamentale di grande generalità, cioè la capacità di aggregarsi, ad occasione adatta, a H^2 od al valore equivalente di bromo; per es.:

per la fissazione di	H^2	—	C^2H^2	si trasforma in	C^2H^4	
»	»	»	»	$C^4H^4O^4$	»	$C^4H^6O^4$
»	»	»	»	$C^3H^4O^3$	»	$C^3H^6O^3$
»	»	»	Br^2	$C^4H^4O^4$	»	$C^4H^4Br^2O^4$ ec.

I. Derivati con radicali alcoolici ad uno equivalente.

È questo il posto dell'*alcool allilico* come rappresentante degli alcooli $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$. Esso è un liquido di odore specifico incolore, e che bolle a 103°.

Si prepara, quando si risolve coll'ammoniaca l'etere ossalo-allilico.

Delle altre combinazioni del radicale allile, che noi riportiamo in questa serie, l'unica bene investigata si è:

L' allile jodico C^3H^5,J. Corrisponde per la serie dei corpi grassi, al propile jodico, e si ottiene dalla glicerina propilica (glicerina comune) se si distilla questa coll' joduro di fosforo. Lavato e prosciugato il distillato, si ha un liquido dell'odore di aglio, e che difficilmente si scolora.

Solfido d'allile, essenza di aglio $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix}\right\} S$

L'olio etereo dell'aglio è il solfido dello allile. Si distillano i bulbi dell' aglio con acqua, ed allora galleggiante su questa si vede l'olio bruno-giallo, che si purifica colla distillazione a bagnomaria. Oltre all'aglio, il solfido d'allile si contiene pure negli olii estratti da parecchie crucifere, per es. dall'alliaria officinalis, dalle specie di raphanus, Sisymbrium, Draba ecc. In un modo sintetico si ottiene con le stesse proprietà facendo gocciolare l' allile jodico in una soluzione alcoolica di solfuro di potassio, e precipitandolo con acqua.

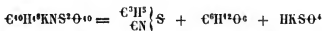
È un liquido che bolle a 140° ed ha un intenso odore di aglio.

Solfo-cianuro d'allile, essenza di senape $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ CN \end{matrix}\right\} S$

L'olio etereo di senape si ottiene facendo digerire con acqua la senapa nera ridotta in farina, e distillandola. Sinteticamente si ottiene facendo agire il jodido d'allile sul solfocianuro di argento.

È un liquido incolore, di odore straordinariamente acuto, irrita gli occhi e li fa lagrimare, è volatile, si distilla a 148°, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, e nell' etere, determina flittene. Si contiene pure insieme coll'essenza di aglio, negli olii eterei di altre crucifere.

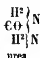
Giova ricordare, che l' essenza di senape la quale è ricavata per mezzo della distillazione ad acqua dalla senapa pestata, non sta nel seme bello e preparato, ma nella distillazione si forma dalla decomposizione del mironato di potassa:



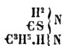
mironato di potassa   essenza di senape   zucchero   solfato acido di potassa

coll'azione di un'altra sostanza contenuta nella senapa, la mirosina, la quale appena vi si aggiunge acqua, produce lo sdoppiamento del mironato di potassa.

Se l'essenza di senapa si mette in digestione con forte ammoniaca idrata, dopo qualche giorno si precipitano dei cristalli grandi, incolori di tiosinamina $C^4H^8N^2S$ la quale non è che la unione diretta di una molecola di essenza con NH^3. La tiosinamina è un corpo simile all' ammoniaca, e si combina cogli ossiacidi, e cogli idracidi, con nna molecola di bromo, o di jodio, per fare corpi salini, od ammoniacali. Si considera la tiosinamina ordinariamente come un' urea, nella quale CO è sostituito da CS ed un atomo d'idrogeno da C^3H^5.



urea



tiosinamina = urea solfo-carbonil-allilica

2. Combinazioni con radicali acidi ad uno equivalente.

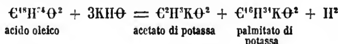
Mentre la conoscenza degli alcali delle combinazioni subidrogeniche, si limita quasi all' alcool allilico, si conosce una lunga serie di acidi, la quale sta a questo, come la serie dell'acido acetico agli alcooli grassi ad uno equivalente. Questa serie, nella quale sta l' acido acrilico, l' acido appartenente all' alcool allilico chiamasi la:



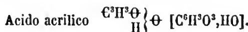
Nomi	Formole	Si trovano
1. Acido acrilico.	$\left.\begin{matrix}C^3H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Nel prodotto di ossidazione dell'alcool allilico, e dell'acroleina.
2. Acido crotonico.	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Nell'olio di croton, nell'olio grasso dei semi di croton tilium come gliceride.
3. Acido angelico.	$\left.\begin{matrix}C^5H^7\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Nella radice d'angelica e di *Sumbul*, e prodotto d' ossidazione dell'olio di anthemis nobilis.
4. Acido piroterebico.	$C^6H^{10}\Theta^2$	
5. Acido cimico.	$C^{15}H^{28}\Theta^2$	In un cimice d' erba ; Rhapigaster punctipennis.
6. Acido ipogeico.	$C^{16}H^{30}\Theta^2$	Nel grasso della cavità del cranio, e nell' olio di arachis hypogea come gliceride.
7. Acido oleico.	$\left.\begin{matrix}C^{18}H^{33}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Nella maggior parte dei grassi, specialmente dei liquidi come gliceride.
8. Acido furfurico.	$C^{22}H^{42}\Theta^2$	Nell'olio grasso dei semi di senape.

Gli acidi oleici stanno agli acidi grassi in una semplice concatenazione atomistica ; sono eguali a questi meno H^2. Il modo generale di formazione degli acidi grassi per ossidazione degli alcooli rispettivi che contengono la stessa quantità di carbonio, vale solo per l'acido acrilico, poichè eccetto l'alcool allilico, nessuno altro è conosciuto. La maggior parte di essi si trovano in diversi grassi come gliceride.

Una reazione caratteristica degli acidi oleici è quella che succede per l' azione della potassa idrata fusa, ne nasce acido acetico, un secondo acido grasso, ed una molecola d'idrogeno. Questa reazione è manifestata dagli acidi 1, 2, 3, 4, e 7, per es.:



$$\underset{\text{acido oleico}}{C^{18}H^{34}\Theta^2} + 3KH\Theta = \underset{\text{acetato di potassa}}{C^2H^3K\Theta^2} + \underset{\text{palmitato di potassa}}{C^{16}H^{31}K\Theta^2} + H^2$$



Acido acrilico $\left.\begin{matrix}C^3H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $[C^6H^3O^3,HO]$.

Si forma dalla ossidazione dell'acroleina coll' ossido d'argento.

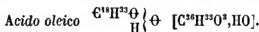
L'azione è violenta, subito sparisce l'odore di acroleina, e si ottiene una cristallizzazione di acrilato d'argento che viene sdoppiato dall'idrogeno solforato; è un liquido incolore, di odore simile all'acido acetico.

L'acroleina $\text{Є}^3H^4\Theta$ oppure $\left.\begin{matrix}\text{Є}^3H^3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ testè ricordata, è l'aldeide dell'acido acrilico, per cui diviene spiegabile la formazione di essa. L'acroleina sta all'acido acrilico, come l'acetaldeide all'acido acetico.

Si ha l'acroleina, se si riscalda la glicerina con sostanze fortemente avide di acqua, come acido solforico concentrato, acido fosforico, o solfato acido di potassa. Il miglior modo però si è di riscaldare quest'ultimo in una storta colla metà del peso di glicerina; si condensa bene, e si rettifica a bagno maria.

Bolle a 52°, ha un odore tanto irritante da eccitare violentemente le lagrime, ha sapore caldo ed è più leggiero dell'acqua. Forma colle soluzioni di argento un deposito speculare; e si ossida facilmente per divenire acido acrilico.

Conservato, col tempo si trasforma in modificazioni isomere.



Acido oleico $\left.\begin{matrix}\text{Є}^{18}H^{33}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $[C^{36}H^{33}O^3,HO]$.

Si contiene nei grassi, e negli acidi adiposi come gliceride (trioleina, vedi pag. 67) e ne può esser separato come gli acidi grassi solidi col processo di saponificazione. Per prepararlo però si fa bollire la soluzione di potassa coll'olio di mandorle, o di olive, e il sapone si decompone coll'acido cloridrico, oppure dagli acidi separati per mezzo della digestione coll'ossido di piombo a 100°, e si forma così una miscela di sali di piombo. L'etere estrae da questi sali secchi solo l'oleato di piombo, questo si trasforma in oleato di barile cristallizzato, che scomposto coll'acido tartarico, dà l'acido oleico puro.

A bassa temperatura forma degli aghi bianchi, splendenti, che si fondono a + 14° C. e non sono volatili. Esso è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, e nell'etere; e non ha nessuna azione sulla laccamuffa. I sali alcalini son solubili nell'acqua. I gliceridi (mono-di-e trioleina) possono ottenersi dal riscaldamento della glicerina coll'acido oleico. Come si è detto, la trioleina è un elemento naturale della maggior parte dei grassi, insieme coi gliceridi degli acidi grassi solidi.

Nella fabbricazione della stearina si ottiene l'acido oleico greggio come prodotto accessorio, in forma di un liquido bruno oleoso.

Coll' ossidazione dell' acido oleico mediante l'acido nitrico concentrato, si ha sviluppo di acidi grassi volatili, mentre si trovano nel residuo diversi omologhi dell'acido succinico.

Gli olii che contengono la trigliceride dell'acido oleico descritto, esposti all' aria, rimangono per lunga pezza fluidi, senza alterarsi; sono perciò usati per ungere le parti delicate delle macchine onde impedire l' attrito. Debbono mettersi in questo luogo gli olii di mandorle, di olive, di rape, di nocciuole, ecc. Taluni altri olii hanno la proprietà di divenir solidi, esposti all' aria in sottile strato ; e quindi di seccarsi. In questi invece dell'acido oleico ci è un altro acido (acido oleico di lino). Tali olii disseccanti sono quelli di lino, di noci, di canapa, di papavero.

3. Combinazioni con radicali a due equivalenti.

a) I radicali subidrogenici a due equivalenti corrispondenti ai membri della serie dell'etilene sono stati già descritti come carburi d' idrogeno — Serie acetilene. Gli alcooli ec. sono ignoti.

b) Fra gli acidi se ne può addurre una serie $\text{€}nH2n{-}4\Theta^4$ (= alla serie dell'acido succinico — H^2) fra i membri della quale però non si è assodata una omologia:

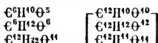
$$\text{In generale } \text{€}nH2n{-}4\Theta^4 = \left.\begin{matrix}\text{€}nH2n{-}2\Theta^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

$\text{€}^4H^4\Theta^4$	Acido fumarico ed acido maleico	Furono menzionati in occasione della loro genesi come prodotti della distillazione dell'acido malico.
$\text{€}^5H^6\Theta^4$	Acido itaconico » citraconico » mesaconico	Prodotti della decomposizione dell' acido aconitico (pag. 74).
$\text{€}^7H^{10}\Theta^4$	Acido terebico	Si forma dalla ossidazione dell' olio di trementina coll'acido nitrico.
$\text{€}^{10}H^{16}\Theta^4$	Acido canforico	Prodotto della ossidazione della canfora coll'acido nitrico.

IDRATI CARBONICI

Idrato carbonico è un nome antico per una serie di corpi, nelle cui formole empiriche oltre il carbonio ci è idrogeno, ed ossigeno nella proporzione dell'acqua, e quindi $C_nH_{2m}O_m$.

In quesla formola *n* è eguale o a 6, od a 12, ed *m* è eguale a 5, 6 od a 11, così che il gran numero delle sostanze appartenenti a questa serie, sono rappresentate dalle tre formole empiriche seguenti:

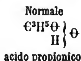


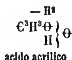
Agli idrati carbonici appartengono le diverse specie di zucchero; quello di canna, d' uva, di latte, come pure la destrina, la gomma, la cellulosa, ecc.

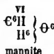
La loro costituzione è molto meno chiara di quella dei corpi descritti finora. Non pertanto sembra, che il posto assegnato ad essi sia il più conveniente, secondo il quale rappresentano alcooli poliidrici di radicali subidrogenici, e stanno alla propilficite, alla ficite, alla mannite, ec. come gli acidi oleici stanno ai grassi.

Le osservazioni che confermano ciò, sono:

1. Lo zucchero di canna modificato si trasforma in mannite coll'idrogeno nascente (vedi pag. 74). Questa fissazione di H^2 formando un' alcool esaidrico del gruppo dei corpi grassi, indica una proporzione, come quella che esiste per es. fra l'acido acrilico, e l'acido propionico:









2. Per l'azione sugli acidi si comportano forse come la glicerina, mentre che sprigionandosi l'acqua danno eteri composti (saccaridi) i quali però son meno caratteristici perchè mancano della capacità di cristallizzazione.

La sintesi non è ancora completamente arrivata agli idrati carbonici, per lo meno, alla struttura graduata chiaramente definita, ma vi si è approssimata. Se si tratta il prodotto dell' acido ipocloroso, e della benzina $\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta^3 \\ Cl^3 \end{matrix}$ cogli alcali, ne risulta una combinazione zuccherina: $\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6$ che fu detta *fenosi*, la quale ha in comune collo zucchero la composizione, ed i prodotti che odorano di caramele, nel riscaldarsi, ma non è capace di fermentazione. Dall'altra parte si osservò la comparsa dei corpi zuccherini in una fermentazione prodotta dai tessuti dei testicoli nella glicerina, e nella mannite, per l'ossidazione della dulcite coll'acido nitrico, ed ancora in qualche altro caso.

Luogo di esistenza e formazione. Gli idrati carbonici si trovano nei prodotti naturali i più svariati, sopratutto però negli organi vegetali. Diversi zuccheri si trovano per es. nelle radici (barbabietola) nel fusto, e nello stelo (canna di zucchero, miglio) nel legno (nel fusto di betulla nell'epoca della circolazione dei succhi) nei frutti, nei nettari dei fiori, ec. Lo zucchero non è un elemento straordinario dei liquidi animali, ma la sua quantità ne è relativamente molto piccola. Il fegato, il tessuto muscolare, il sangue, e l'orina ne contengono un poco, nel latte ce ne ha una specie particolare, lo zucchero di latte. Taluni altri idrati carbonici, specialmente quelli della formola $C^6H^{10}\Theta^5$ sono spesso insolubili, e non sono parti componenti dei liquidi dei tessuti, ma formano essi stessi dei tessuti, come il cellulosio delle piante, la tunicina nei molluschi, oppure formano degli otricoli organizzati come i granelli di amido, l' inulina nelle piante farinose, il paramilo nell' Euglena viridis. Altri, le specie di gomma, perchè si gonfiano solo nell'acqua, morfologicamente stanno tra gli zuccheri, e gl' idrati carbonici organizzati.

Le molte isomerie tra loro non possono provvisoriamente riportarsi nè alle relazioni polimere, nè alle metamere. Molti idrati carbonici coll' influenza del calore, degli acidi ec. si trasformano in altri, quindi le loro proprietà esterne, si alterano, come il potere refrangente della luce ec. ma non si altera la composizione, oppure solamente in quanto agli elementi dell'acqua:

Si ha la formazione degli idrati carbonici:

1. Dalla trasformazione di altri come si è detto. Tali trasformazioni sono prodotte non solo dal calorico, dagli acidi, dalle basi ma ancora da organismi inferiori (fermenti organizzati, per conseguenza da certi corpi albuminoidi vegetali, od animali (sostanze simili ai fermenti), per es., l' estratto delle cellule del lievito, la diastasi nei semi dei cereali, la saliva, il succo gastro-intestinale, ec. La farina d' amido per es. posta in contatto colla saliva si trasforma in destrina, e quindi in zucchero d'uva.

2. Dallo sdoppiamento. Una serie di sostanze vegetali, i *glucosidi*, si scindono, trattandole con acidi allungati, in uno zucchero ed in un secondo corpo. Lo zucchero che si ottiene è zucchero di uva almeno in molti casi, è sconosciuto però se come tale trovasi nel glucoside, operando possibilmente secondo il 1. l' acido che produce la scissione.

Valgono per queste scissioni gli esempi seguenti:

1. $C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^{2}O = C^{7}H^{6}O + CHN + 2C^{6}H^{12}O^{6}$

amigdalina — essenza di mandorle amare — acido prussico — zucchero

2. $C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{2}O^{6}$

salicina — saligenina — zucchero

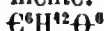
La presenza delle specie di zucchero e di glucosidi negli organismi vegetali ci mostra, che il processo vegetale ha il mezzo per la loro sintesi, poichè gli alimenti delle piante sono della natura la più semplice che si possa immaginare. Di fatti il momento della massima quantità di zucchero esistente nelle piante è in un determinato stadio, il quale si mostra nei frutti per es., durante la maturazione, mentre che poco a poco spariscono i loro acidi (acido tartarico) e fanno luogo allo zucchero.

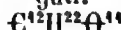
3. Dalle sostanze azotate. I corpi della più alta organizzazione dell' economia animale, i corpi albuminosi, subiscono, come già sappiamo, una serie di scissioni proporzionata al ricambio materiale pel quale servono, in seguito delle quali si hanno corpi sempre più semplici. Una tale sostanza è lo zucchero d'uva, che si trova in piccola quantità nella maggior parte dell'orine normali; però in una malattia, il diabete zuccherino ci ha in grande quantità dal 3, 6, al 9 0|0. Questa grande quantità di zucchero nell' orina diabetica dipende ben poco dalla nutrizione; esiste pure a dieta esclusivamente animale, può quindi avere la sua origine solo dagli albuminati. I muscoli di tutti gli animali sogliono contenere nello stato sano uno zucchero, il quale non si sa ancora, se è identico collo zucchero d' uva. Non solo la metamorfosi regressiva delle materie può generare lo zucchero dall' albumina, e dagli albuminoidi; ma si possono pure artificialmente produrre tali scissioni. Per esempio, se si bolle il tessuto cartilagineo delle costole con acido cloridrico, si osserva la comparsa di uno zucchero capace di fermentazione. Si comporta nello stesso modo la gelatina.

Prospetto degli idrati carbonici più importanti.

A. Solubili, senza struttura organica.

a) Zuccheri propriamente detti.





1. Capaci di fermentare direttamente.
$C^{6}H^{12}O^{6}$
Zucchero d'uva,
Zucchero di frutta
Zucchero invertito

2. Capaci di fermentare trattati con acidi allungati.
$C^{12}H^{22}O^{11}$
Zucchero di canna,
Zucchero di latte,
Trealosi,
Melitosi.

b) Sostanze simili allo zucchero.

a) $C^{6}H^{10}O^{5}$
Destrina
Glicogeno
Gomma
b) $C^{6}H^{12}O^{6}$
Inosite.

B. Con struttura organica.



$C^{6}H^{10}O^{5}$
Amilo (amido, fecola)
Celluloso (fibra legnosa)
Inulina
Paramilo
Tunicina.

Gli idrati carbonici si comportano in modo abbastanza generale di fronte a certi reagenti:

1. Tutti sono decomposti dal calore. I saccaroidi danno come prodotto immediato sostanze per lo più brune, e di sapore amaro — Caramella. Di poi tutte subiscono la distillazione secca, formando i prodotti i più svariati.

2. Sono parimente scomposti dall'azione dell'acido nitrico caldo, allungato, o concentrato; si sviluppa ipoazotide, e si formano dei corpi a composizione semplice, come acido formico, acido ossalico, anidride carbonica.

A. a) Zuccheri propriamente detti.

Nel nostro prospetto si è fatta menzione della capacità fermentativa degli zuccheri. In generale si può contrasegnare questa proprietà come caratteristica degli zuccheri, la proprietà, cioè di risolversi in alcool ed anidride carbonica in presenza delle cellule del lievito. Questa risoluzione dicesi fermentazione.

Fermentazione. Se si fa stare una soluzione non concentrata di zucche-

ro d'uva, di frutti, od invertito, ad una temperatura media in contatto colle cellule del fermento, il liquido va in fermentazione, agendo le cellule in un modo ignoto sulle molecole dello zucchero, così che queste si scindono in alcool etilico, ed anidride carbonica. Un liquido fermentato sarebbe adunque una soluzione allungata di alcool.

In generale dicesi fermento un corpo, che è organizzato, e produce una scomposizione, senza che esso ne rimanga alterato. Il fermento per la fermentazione alcoolica è il fungo, una massa di piante unicellulari che si trovano in diversi stadii di sviluppo (Mycoderma seu Torula vini, o cerevisiae). Questi organismi elementari arrotondati contengono una sostanza granulosa che cresce coll' età, dei granuli mobili, e si moltiplicano colla formazione di bottoni. La loro parete è fina, più tardi però sembra ispessirsi.

Oltre a questo fermento 1, alla soluzione di zucchero allungata 2, si richieggono pure per la fermentazione le seguenti condizioni:

3. Una temperatura determinata, in ogni modo che sia superiore a 0° ed inferiore a 100°. Le condizioni le più favorevoli hanno luogo fra 25 a 30° in cui per la effervescenza le cellule del lievito son trasportate nella parte superiore. Fermentazione tumultuosa: fra 12—25° incirca la fermentazione è lenta, e dicesi muta. Ad una temperatura molto più alta, o molto più bassa non ci ha più fermentazione.

4. *Presenza dell'aria atmosferica.* La fermentazione ha luogo quando nel liquido posto nelle condizioni le più favorevoli si metton solo delle tracce di cellule di lievito, ma si deve dare però occasione affinchè queste si moltiplichino rapidamente. Si ha abbondante formazione di lievito, se sono sciolti nel liquido fosfati, e sali ammoniacali. In vece dei fosfati è adattata la cenere del fermento. Si può adunque promuovere per mezzo di una traccia di lievito, messa in una soluzione zuccherina, un' abbondante formazione di gemme, quando pei fosfati è assicurata la fissazione degli elementi componenti la cenere, e dai sali ammoniacali la formazione delle sostanze cellulari azotate. Ma non è necessaria questa introduzione di talune cellule, poichè come si ha dalla esperienza, il succo d'uva, o di mela entra in fermentazione vinosa (formando alcool) senza che vi si metta lievito. Ciò ha luogo sempre quando vi sono tutte le altre condizioni, colle sostanze albuminose, come si trovano sciolte in ogni succo di frutti.

In queste fermentazioni spontanee si sviluppa pure il fermento, ma non per formazione di gemme, ma per spore che dall'aria arrivano nel liquido. Che tali germi si trovano realmente nell' aria, lo prova, che attraversando l'acido solforico concentrato, o passando per un tubo rovente in un punto, l'aria diventa inattiva per liquidi posti nelle condizioni le più favorevoli.

Il lievito si moltiplica in un liquido fermentante, anche quando ci era originarlamente in quantità molto piccola, lo zucchero diminuisce, e sparisce pure il sale ammoniacale aggiuntovi, prendendo parte alla costituzione del contenuto cellulare, al quale i fosfati danno pure i loro elementi minerali. Si ha adunque più lievito di quello che ve ne fu posto, ma questo eccesso non si può comprovare immediatamente. In taluni casi cioè sembra, che la quantità del fermento sia più piccola dopo la fermentazione, di quella che vi fu messa. Ciò avviene perchè il lievito nella soluzione

zuccherina pura allungata incontra certe sostanze, che dopo la fermentazione stanno ancora sciolte. Se si aggiunge il peso di questi elementi solubili (le così delte materie estrattive) al lievito che ancora ci è, si trova la somma del peso sempre più grande delle quantità di lievito aggiunta ; cioè in tutti i casi ha sempre luogo nella fermentazione una formazione di lievito.

Per questa nuova formazione si consuma lo zucchero ; una parte serve per lo scheletro degli organismi elementari, cioè della cellulosa ; un'altra per la formazione del grasso. Tutti due furon provati dall'analisi. Un'altra parte si combina cogli elementi dell' ammoniaca dei sali ammoniacali aggiunti, e genera le materie albuminose pel contenuto cellulare. I sali ammoniacali sono sostituibili dai corpi albuminosi dei succhi d'uva, e di barbabietola, ma non dall'albumina ordinaria dell'uovo.

Se si fa fermentare poco zucchero in proporzione di molto lievito, l' attività di questo s' inoltra anche sul suo proprio tessuto. Se adunque s' intraprende la ricerca quando si è sviluppata una determinata quantità di anidride carbonica, non si trova più traccia di zucchero, la fermentazione però prosegue il suo corso, e questo secondo stadio è sufficientemente fervido.

L'azione del lievito non è proporzionata al suo peso, ma cresce più rapidamente. Quando ce n' è una grande quantità si scompone, come si è detto, nel senso di una fermentazione alcoolica, verosimilmente a spese della cellulosa.

I risultati della fermentazione alcoolica sono non solo l' alcool e l' anidride carbonica $C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2$; ma questi ne sono i prodotti principali. Abbiamo già ricordato, che si formano pure cellulosa, e grasso, entrambi come materie di formazione del lievito. Ma si trovano pure costantemente sciolti nel liquido due corpi, che possono esser considerati come prodotti fermentativi per la stessa ragione per la quale son considerati come tali l' alcool e l'anidride carbonica; son questi l'acido succinico, e la glicerina. Non mancano in nessuna fermentazione che avviene per l'influenza del micoderma, ma la loro quantità non è mai significante; di glicerina se ne trova circa il 3,5 per cento e di acido succinico 0,6—0,7 per cento dello zucchero impiegato, cosichè inclusavi la cellulosa, ed il grasso, il 6 0|0 di zucchero non dà alcool. Parimente l' anidride carbonica sviluppata è in minor quantità di quello calcolato nella equazione suddetta, lo che è tanto da considerarsi in quanto che molto spesso lo zucchero è determinato quantitativamente colla fermentazione, e dal gas sviluppato è computata la quantità di esso.

Si tratta ora della natura della fermentazione, e di spiegare come la presenza del lievito produce la decomposizione specifica affatto propria dello zucchero. Su di ciò esistono solo delle ipotesi, delle quali la *teoria della fermentazione* così detta *vitale* potrebbe essere oggi la più spedita. Secondo questa la fermentazione è una attività vitale del lievito, un processo che si congiunge necessariamente colla funzione fisiologica normale delle cellule del lievito forse in modo tale che lo zucchero forma l'alimento principale delle cellule; scomponendosi dà a queste il mezzo della germogliazione mentre che il resto alcool ed anidride carbonica non più servibile per esse, è eliminato dal loro organismo.

Altri fermenti. Oltre a quel fermento che avvia la fermentazione alcoolica suddetta, si conosce pure una serie di fermenti. Essi furono già ricordati :

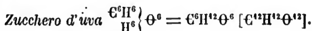
1. Quel fermento (specie di torula) che colla sua presenza decompone l'urea in anidride carbonica ed ammoniaca;

2. Il mycoderma aceti, per la cui mediazione l' alcool si trasforma in acido acetico (fermentazione acetica) e che sviluppandosi nei vini, è la causa della loro acidità.

Ricordiamo ancora:

3. Il fermento dell'acido lattico, piccoli organismi unicellulari allungati con moto proprio formicolante. Si sviluppa dai germi dell' aria nelle sostanze azotate, come nel latte stantio, nel formaggio marcio ec. e colla sua presenza trasforma lo zucchero fermentabile nella massima parte in acido lattico — *Fermentazione lattica* (V. pag. 55).

4. Il fermento vischioso consistente in fili di piccoli globi sferici occasiona la formazione del *muco* (vino filante). La sua presenza nei vini bianchi fa sì che questi diventino filanti.



Zucchero d'uva $\left.\begin{matrix}C^6H^6\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6 = C^6H^{12}\Theta^6\ [C^{12}H^{12}\Theta^{12}]$.

Sinonimi. Zucchero d'amido, zucchero diabetico, Destrosi.

È molto diffuso specialmente nel regno vegetale, dove comunica in parte il sapor dolce ai frutti ed ai succhi, come al miele, al succo d'uva, ai fichi, alle susine, ed al mosto di pomi ec.

Spesso ha origine per trasformazione, dall' amido, o dalla destrina, mediante gli acidi allungati, il calore, la saliva, ed il succo intestinale ; dallo zucchero di canna, insieme allo zucchero di frutta per mezzo degli acidi allungati, dalla cellulosa collo stesso mezzo e dai così detti glucosidi nella loro scissione ec.

Si prepara lo zucchero d'uva:

1. Dalla feccola come nelle fabbriche. Si bolle questa per lungo tempo con acido solforico molto allungato, per cui si scioglie come zucchero d' uva, si separa l' acido solforico col carbonato calcare e si evapora.

2. Dal miele, nel quale si trova unito collo zucchero di frutti.

3. Dall' orina diabetica. Si dissecca questa fino a consistenza sciropposa, e si fa stare per lungo tempo a cristallizzare.

Lo zucchero d' uva cristallizza dalla sua soluzione sciropposa, ma non mai chiaramente ma per lo più in masse, o squame papilliformi, o simili al cavolofiore con $H^2\Theta$. Esso è straordinariamente solubile nell' acqua, nell'alcool allungato, meno in quello assoluto. La sua soluzione mescolata col lievito fermenta direttamente. Riscaldato a 60° si ammollisce, si disidrata, in seguito nascono dei corpi bruni, non cristallini, di sapore amaro (caramele) col noto odore dello zucchero bruciato.

La soluzione dello zucchero d' uva devia fortemente a destra il piano di polarizzazione. La forza di deviazione diminuisce col lungo stare, o bollendo la soluzione, e restando poi costante. Esso ha un sapore meno dolce dello zucchero di canna. La sua soluzione scioglie la barite, e la calce caustica, formando combinazioni solubili, che son precipitate dall' alcool come depositi bianchi; per esempio: $C^6H^{10}CaO^6.H^2O$.

Mescolando una soluzione di zucchero d' uva con una suluzione ammoniacale di zucchero di saturno, si precipita una combinazione di piombo. Dall' azione degli acidi si hanno i *saccaridi* già ricordati. Finalmente lo zucchero di uva unito col cloruro di sodio dà tre combinazioni diverse che cristallizzano. Si ottengono colla massima facilità se si fa evaporare l'orina diabetica.

Una soluzione alcalina di un sale di rame è ridotta a freddo dallo zucchero d'uva, precipitando l'ossidulo di rame.

Si riconoscono i liquidi contenenti zucchero d'uva:

1. Per la riduzione dei sali d' ossido di rame. Si mescola il liquido da provarsi con un eccesso di soluzione di potassa o di soda, vi si aggiunge qualche goccia di una soluzione di solfato di rame, e si riscalda fino alla ebollizione. Se vi à zucchero, si forma un precipitato, che si depone facilmente, di colore arancio, o rosso-mattone.

2. Per una colorazione rosso-bruna che si manifesta bollendosi il saggio con forte soluzione di potassa.

3. Per la riduzione di un sale di bismuto. Si mette nel liquido da provarsi un poco di nitrato neutro di bismuto, poi una soluzione concentrata di soda, e si bolle per qualche minuto. Essendovi lo zucchero si forma un deposito di bismuto di color bigio-oscuro.

Si può aver la determinazione quantitativa:

1. Per mezzo della titolazione con una soluzione di rame;

2. Colla fermentazione, e per mezzo della determinazione dell' anidride carbonica che si sviluppa;

3. Colla determinazione del poter rotatorio ottico.

Lo zucchero di frutta $C^6H^{12}O^6$ non cristallizza, forma una massa deliquescente, e devia a sinistra il piano di polarizzazione.

Si trova nei frutti e nel miele.

Lo zucchero invertito non è uno zucchero propriamente originario, ma è un miscuglio dello zucchero d' uva, e di frutti, e che si ottiene riscaldando lo zucchero di canna con acido solforico allungato.

Non sono capaci di fermentare direttamente, i due zuccheri seguenti:

Zucchero di canna $C^{12}H^{22}O^{11}$ $[C^{12}H^{11}O^{11}]$.

Lo zucchero di canna è molto diffuso fra i vegetali, e le sue sor-

genti principali per l' estrazione sono la canna di zucchero, e la barbabietola (Beta vulgaris) ed in quantità molto minore l' acero zuccherino: si trova pure nel succo di moltissime altre graminacee, per es. : nel sorghum saccharatum, nel mais ec. nel succo della betulla; nei frutti, e per es., nelle noci di palma, negli ananassi, nei pomi, negli aranci, nei nettarii dei fiori, quindi anche nel miele ecc.

Lo zucchero di canna si trova in commercio nello stato puro in grande quantità. Esso adunque è prodotto di fabbrica.

Principalmente nelle Indie occidentali ed orientali, nel Brasile ec. è ricavato dalla canna di zucchero, che ne contiene di più. Il suo stelo alto da 8—20 piedi, e spesso 1 ½ a 2 pollici si spreme fra cilindri ; il residuo legnoso serve per bruciare. Il succo spremuto si mette in caldaie con un poco di latte di calce e si fa bollire; con ciò gli acidi, e l'albumina diventano insolubili, e vanno a galla colla schiuma, che si toglie. Il liquido purificato si fa evaporare fino a consistenza sciropposa, e infine si mette in vasi a fondo forato. La parte che non cristallizza, il melazzo, gocciola dal fondo forato, e lo zucchero greggio cristallizzato che rimane nei vasi si porta in Europa per esser raffinato.

Questo processo può solo accennarsi qui; essenzialmente consiste in una cristallizzazione condotta con molta cura. Si chiarifica, riscaldandolo coll'albumina, o col sangue di bue, si scolora col carbone animale. L'evaporazione si fa in recipienti privi di aria, per evitare, per quanto è possibile la trasformazione dello zucchero di canna. Finalmente si mette la poltiglia dei piccoli cristalli nelle forme coniche, e si sposta l'ultimo avanzo dell'acqua madre colorata mercè una soluzione di zucchero raffinato. La quantità annuale di zucchero ottenuta dalle canne ammonta a 48 milioni di quintali incirca.

Oggi la produzione dello zucchero dalla barbabietola guadagna sempre più terreno. Ammonta a circa 10 milioni di quintali ogni anno, ed in generale è un processo di separazione simile a quello usato per la fabbricazione dello zucchero di canna.

Questo cristallizza in prismi grandi diafani, monoclini (zucchero candido) si scioglie facilmente nell' acqua, e nell' alcool allungato. La sua soluzione devia a destra il piano di polarizzazione. Riscaldato si fonde, e col raffreddamento si forma una massa dura trasparente. A 160° si trasforma in parte in zucchero d'uva, ed a temperatura più alta passa in caramele. Colla distillazione a secco si ottiene un carbone splendente, e senza cenere.

Lo zucchero di canna fermenta, se bollito con acidi allungati, con corpi animali fermentabili ecc. ed è trasformato in zucchero invertito. Questa trasformazione si produce ancora quando si bolle per lungo tempo la sua soluzione pura.

Ci ha una combinazione di barite, parecchie di calce, ed una cristallizzabile col sal di cucina: $C^{12}H^{22}O^{11}$.NaCl.

Si distingue lo zucchero di canna da quello d'uva:

1. Per la sua capacità di fermentare che si manifesta dopo il trattamento cogli acidi ec.

2. Per la sua incapacità a ridurre la soluzione alcalina di rame.

3. Per la sua grande resistenza alla soluzione bollente di potassa, che lo scompone molto più lentamente dello zucchero d'uva il quale invece dà subito un annerimento.

Si determina quantitativamente lo zucchero di canna:

1. Per la deviazione della luce polarizzata.

2. Titolandolo colla soluzione di rame, avendolo prima cambiato in zucchero invertito.

Zucchero di latte $\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{22}\Theta^{11}$ [$\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{11}\mathrm{O}^{11}$].

Lo zucchero di latte è caratteristico pel latte dei mammiferi; non si è trovato negli altri liquidi. Sta sciolto nel latte, e si può ricavare dal siero dopo averne precipitata l'albumina con gli acidi allungati. La massa precipitata include ancora i globuli grassi del latte, e su di essa rimane galleggiante un liquido leggermente torbido, il siero, dal quale dopo forte evaporazione cristallizza lo zucchero di latte. Nella Svizzera si prepara in grande come appendice della manifattura dei formaggi, come prodotto secondario.

Forma dei cristalli bianco-giallastri, grandi, e molto duri con $\mathrm{H}^{2}\Theta$ che si sciolgono in 5 o 6 parti di acqua fredda, e ciò avviene più facilmente se l'acqua è calda. Di sapore un poco dolce. La soluzione devia a destra il piano di polarizzazione. Riscaldandolo allo stato secco, si elimina l'acqua di cristallizzazione, e si ottiene una sostanza gialla con gradazione fino al bruno, non fusa, di odore particolare (caramele lattica).

Lo zucchero di latte non è capace di fermentare, ma se si fa bollire con acido solforico allungato, fermenta, stando ancora a lungo col lievito avviene pure una simile trasformazione: con ciò si spiega la possibilità della preparazione di una bevanda alcoolica dal latte di cavalla. Mescolato col formaggio si sviluppa il fermento dell'acido lattico nel latte, e nella soluzione di zucchero di latte. La soluzione rameica alcalina ne viene ridotta.

A. b) Sostanze simili allo zucchero.

Destrina (gomma d'amido) $\mathrm{C}^{6}\mathrm{H}^{10}\Theta^{5}$ [$\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{10}\mathrm{O}^{10}$].

In piccola quantità si trova la destrina nel liquido muscolare e nel sangue degli erbivori e forse anche in quello dei carnivori. Poichè la destrina è un prodotto della trasformazione della fecola, si contiene in grande abbondanza, e quasi sempre nei cibi prepa-

rati colla farina ; e si annovera fra gli alimenti i più importanti. L'amido che si mangia inalterato, coll'influenza della saliva, e del succo intestinale si trasforma prima in destrina, e poi in zucchero d'uva — Si prepara:

1. Riscaldando l' amido secco da 150—160°, fino a quando incomincia ad ingiallirsi;

2. Riscaldando l'amido stemperato nell'acqua insieme coll'orzo tallito da 65—70°, facendolo raffreddare, e filtrandolo. L'amido si trasforma in destrina per l'azione fermentativa di un elemento dell'orzo (diastasi).

È una massa incolore, o giallastra, dura, fragile, o gommosa, trasparente, molto solubile nell' acqua, insolubile nell' alcool. La soluzione devia a destra il piano di polarizzazione. Si scompone al calore nello stesso modo dello zucchero. In contatto del lievito fermenta, non cambia di disposizione molecolare ma bollito coll'acido solforico allungato, od in contatto colla saliva ec. si trasforma in zucchero di uva. La soluziene rameica alcalina non è ridotta dalle soluzioni allungate di destrina, ma è ridotta dalle concentrate. L'iodio non colora queste soluzioni.

Glicogeno $€^6H^{10}Θ^5$. Esso è l'idrato carbonico caratteristico del fegato. Si è trovato solo negli embrioni dei mammiferi e prima che il fegato incominci a funzionare, nei muscoli e nelle membrane dell'uovo. Deve mancare nei fegati ammalati.

Per prepararlo si mette il fegato fresco, e tagliato a pezzi in acqua bollente, si filtra ed il liquido si mescola con alcool, donde esso precipita.

Oppure si può iniettare con acqua il sistema vascolare epatico della vena porta, e si può trattare con alcool l'acqua che refluisce dalla vena epatica.

Il glicogeno è una polvere amorfa, che coll'acqua dà una soluzione torbida, ma è insolubile nell'alcool. Si trasforma in destrina od in zucchero d'uva mercè l'acido solforico allungato, e mercè i fermenti capaci di fermentazione. Coll'iodio si colora dal rosso al violetto, e devia a destra la luce polarizzata.

La *gomma* $€^6H^{10}Θ^5$ è un prodotto vegetale. Trapela dai tronchi di acacia, dalle piante di ciriege, e da altre specie di prunus ; ed in parte s' indurisce. In questo stato è unita alla magnesia, alla calce, ed alla potassa. Per purificare la gomma arabica (delle acacie) bisogna ripetutamente scioglierla nell'acqua, precipitarla con alcool, discioglierla nuovamente e così di seguito. Così si ha un corpo amorfo bianco latteo senza sapore, solubile nell' acqua fino a fare un liquido denso muccilaginoso, che si dissecca in una massa screpolata. Devia a sinistra il piano di polarizzazione. Coll' acido solforico allungato è trasformata, ma con

qualche difficoltà, in uno zucchero capace di fermentare. Gli usi ne son noti.

Inosite $C^6H^{12}O^6.2H^2O$, sta nel liquido muscolare, nei polmoni, nei reni, nella milza, nel fegato, alle volte nel succo dei fagioli immaturi (Phaseolus).

Cristallizza in tavole o prismi grandi incolori che fatti stare sull'acido solforico perdono la loro acqua di cristallizzazione. Si sciolgono facilmente nell'acqua, difficilmente nell'alcool. L'inosite non è alterata dagli acidi allungati.

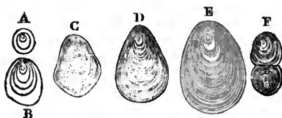
Per l'azione dell'acido nitrico concentrato si trasforma in etere nitroinositico $\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ (NO^2)^6 \end{matrix}\right\} O^6$ combinazione incolore, e capace di esplodere.

B. Idrati carbonici con struttura organica.

Amilo, fecola, amido $C^6H^{10}O^5$ $[C^{12}H^{10}O^{10}]$.

L'amido è uno degli elementi vegetali il più diffuso; si trova in taluni tessuti, come nei semi dei cereali, nelle patate, ec. in tale abbondanza, che sono annoverate fra le piante nutritive. La fecola è sempre in forma di granuli, che o stanno isolati nel plasma degli organi elementari, o uniti a gruppi, riempiono completamente questi organi. I granuli dell'amido hanno sempre una struttura stratificata, che è il risultato dell'avvicendamento degli strati di due sostanze. (Fig. 2). L'una è l'amido propria-

Fig. 2.



Ingrandimento di 300. *A.* Granulo giovane non sviluppato. *B—E.* Granuli sviluppati. *F.* Granulo composto.

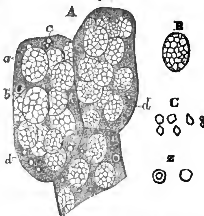
mente detto, l'altra è la cellulosa od il ligneo. Quello si scioglie nella saliva, od anche meglio nella soluzione di acido cromico lasciando la cellulosa. Viceversa si può sciogliere questo col rame ammoniacale percui gonfia il granulo, e gli strati di amilo si sfasciano. Queste reazioni, che si eseguiscono col microscopio, mo-

strano l'amido naturale non essere una massa omogenea. Gli strati sono attorno ad un punto, al nucleo, che ora sta nel mezzo, ora è eccentrico.

La grandezza dei granuli varia molto; i più piccoli sono nel riso, e nell' avena, di grandezza media si trovano nei piselli, grandissimi son quelli delle patate (0.09 mm.). L'amido si può sempre comprovare tanto macroscopicamente, quanto col microscopio nella minima quantità, perchè toccato con una soluzione allungata di iodio, si colora intensamente in azzurro.

Un taglio microscopico da uu seme di biada, per es. di avena (Fig. 3), bagnato colla soluzione di jodio mostra una figura molto marcata essendo i granuli di amido di un bel colore azzurro, o violetto, ed il protoplasma delle cellule, consistente di sostanze albuminose avendo il colore giallo.

Fig. 3.



Ingrandimento 300 diam. Cellule piene di amido del seme albuminoso dell' avena. *b*, *c*, granuli amilacei semplici. *a*, composti. *d*, protoplasma.

La preparazione dell' amido dà solo propriamente parlando, granuli amilacei, quindi la sua sostanza propria è mischiata colla cellulosa. A questo miscuglio si riferiscono ancora i risultati dell'analisi, i quali non han sofferta nessuna alterazione, essendo tutti e due i corpi isomeri tra loro.

Si stropicciano con acqua su di uno staccio metallico le patate schiacciate, e si fa scorrere il liquido lattiginoso bianco. Da questo si precipita l'amido, che è lavato ripetutamente coll' acqua, e finalmente vien seccato. Si può separar nello stesso modo l' amido dai semi delle biade, dal sago, ec., lacerando le cellule sullo staccio, e lavando con acqua la massa.

L'amido è una polvere bianca delicata, insolubile nell'alcool, e nell' etere. Trilurato per molto tempo con acqua fredda, vi si scioglie un poco, per conseguenza il liquido diviene celeste coll' iodio. I granuli si gonfiano fortemente nell' acqua calda, senza che nella massima parte si sciolgono, e secondo la quantità danno un liquido opalescente ed una gelatina dura (colla di amido).

L'amido coll'azione degli acidi allungati, del solo calore, dei corpi che agiscono da fermenti, e dei fermenti si trasforma in una modificazione so-

lubile più destrina o zucchero d'uva; non è conosciuto perfettamente perchè ciò non succede spontaneamente. La reazione è manifestamente confusa dalla natura doppia della sostanza amidacea.

Riscaldata colle sostanze ossidanti, per es. manganese più acido solforico, l'amido dà un distillato acido contenente molto acido formico. Coll'acido nitrico concentrato si forma un derivato nitrico con $1NO^2$ (Xiloidina).

Paramilo $C^6H^{10}O^5$ molto simile all'amido, forma granuli piccoli che si trovano nella specie d'infusorii Euglena viridis. All'amilo si unisce l'inulina isomera, la quale però è sciolta nel contenuto delle cellule vegetali. Si è ottenuta sopratutto dai bulbi delle dalie (giorgine) come pure dalle radici del dente di Leone, dall'Inula helenium, dal Colchicum autumnale ec.

Cellulosa, tessuto cellulare, fibra legnosa $C^6H^{10}O^5$.

La cellulosa è una sostanza molto diffusa nell' organismo vegetale, e da esso dipende in preferenza la forma di questo. La massa del tessuto solido degli organi cominciando dallo invoglio esterno delle cellule circolatorie fino alla struttura dei vasi, del legno il più fitto è tutta cellulosa, oppure una sostanza affine ad esso, e dallo stesso proveniente.

Come reazioni caratteristiche per la cellulosa pura valgono:

1. La sua solubilità nel rame ammoniacale. La soluzione azzurra che si ottiene sciogliendo l'ossido idrato, od il carbonato di rame nell'ammoniaca, fa gonfiare la cellulosa, e quindi la scioglie completamente, e dalla soluzione è di bel nuovo precipitata come gelatina dai sali, e dagli acidi.

2. Se si mette in contatto la cellulosa con acido solforico allungato, o colla soluzione di cloruro di zinco, la soluzione di jodio la colora in azzurro; mentre che questa non ha nessuna azione senza le dette condizioni. Ciò si spiega perchè coll' acido solforico ec. si ha una trasformazione isomera della cellulosa nel così detto amiloide.

Se si fanno valere tutte due queste reazioni, che in grande, e nei tagli microscopici si possono seguire ad occhio armato di lente, come caratteri della cellulosa, e ciò avviene ai botanici chimici, si ha il risultato, che non tutto ciò che è parete cellulare e legno è composto di cellulosa, come spesso si è ritenuto fino ad ora, ma che ciò vale in generale solo per le pareti delle cellule più giovani, (i primi depositi sull' otricolo primitivo). Solo taluni degli organi elementari conosciuti serbano libera la loro primitiva proprietà, e rimangono cellulosa, come i filamenti del cotone, la midolla nel tronco di talune piante, e le cellule del cambio.

Si comportano diversamente le sostanze della maggior parte delle cellule legnose, dei vasi del legno, degli organi elementari delle cortecce, del sughero, dei funghi, delle alghe ec., non coloran-

dosi coll'acido solforico più soluzione di iodio in azzurro, ma colorandosi invece in grigio, o verde-grigio. Non si può anticipatamente decidere, se in tutti questi casi la sostanza propria delle cellule, e dei vasi sia diversa dalla cellulosa giovane, o se questa diversità di reazione dipenda solo dall'imbibizione di sostanze albuminose, e di altri corpi.

È pura cellulosa il cotone, il libro, e la carta bianca che da quello si prepara. Trattandoli con acqua clorata, i colori che vi sono aderenti ecc. son distrutti, e si eliminano lavandoli con acqua, con acidi allungati poi si tolgono gli elementi componenti la cenere. Se in seguito si adoperano l'alcool e l'etere come solventi purificanti, rimane la cellulosa pura per quanto è possibile. Fra gli articoli del commercio la carta svedese da filtro è affatto spoglia di tutti gli altri corpi organici, ed è quasi priva di cenere.

Deve osservarsi ciò che segue sui processi di trasformazione della cellulosa.

Trattata con acido solforico allungato, si ha dapprima il corpo summentovato che diventa azzurro coll'iodio, continuando a trattarlo con quello si trasforma in zucchero d'uva.

Se s'immerge la carta nell' acido solforico allungato colla metà del volume di acqua o si fa passare attraverso di questo, e si lava pure con acqua pura, le proprietà di quella sono essenzialmente canglate. Tale carta dicesi *pergamenata* o *pergamena vegetale*, nomi che le furon dati per la sua somiglianza colla carta pecora. Essa è gialliccia, trasparente, e più forte della carta ordinaria. Inumidita però coll' acqua, diventa molle, cedevole, e tanto elastica da poterla difficilmente lacerare. Sotto l' aspetto scientifico serve per la dialisi e specialmente per le ricerche di diffusione dei liquidi; sostituendo ordinariamente la membrana animale.

Probabilmente nel trattamento della cellulosa con acido solforico, una parte, cioè la superficie delle sue fibre si trasforma in amiloido vischioso, che con l' acqua precipita allo stato gelatinoso, ed incolla tra loro le fibre facendone una massa omogenea.

La distillazione secca della cellulosa dà i prodotti del legno, segnatamente acido acetico, spirito di legno, poi diversi gas, acetoni, carburi d'idrogeno, e prodotti bituminosi empireumatici.

La *cellulosa nitrica, piroxilina*, o cotone fulminante, è il risultato dell' azione dell' acido nitrico concentrato sul cotone. Per lo più s'infonde il cotone in miscuglio di acido nitrico e solforico concentrato, si lava rapidamente con acqua e si secca.

La piroxilina è una combinazione eteriforme analoga alla nitromannite, od alla nitro-inosite, per lo che trattandola coll'idrogeno nascente, o cogli alcali si rigenera la cellulosa. All'incontro gli atomi d' idrogeno sostituiti da NO^2 son diversi secondo il numero e secondo le piccole modificazioni nella preparazione; sembra che

nella maggior parte dei casi possono sostituirsi da H^2 fino ad H^3.

Le proprietà esterne della piroxilina non sono diverse da quelle del prodotto originale della pura cellulosa. Tutte due adunque non si distinguono tra loro guardandoli; e tuttavia la piroxilina ha due proprietà caratteristiche, che la fanno idonea per certi usi. Primo; detona nello accendersi rapidamente, senza lasciar residuo. Questo accendersi con esplosione simile alla polvere pirica ha dato pure occasione di ricercare il suo valore come materiale esplodente, ma in questo senso non ha corrisposto abbastanza. Secondo, si scioglie in un miscuglio di etere e di alcool (sopratutto se è stato preparato colle immersioni in una miscela calda di acido solforico, e nitrico) formando un liquido spesso grasso, opalescente, il collodione.

Se questo è disteso su di una superficie, evaporandosi rimane una pellicola fina omogenea, elastica, trasparente, di nitro-cellulosa. Serve perciò a proteggere le piccole ferite cutanee ec. dall'influenza atmosferica, e si usa pure nella fotografia.

La carta è parimente uno strato sottile consistente di fibre delicate di cellulosa. Come materiale per la fabbricazione di essa sono ordinariamente poste in opera i cenci in preferenza quelli di lino. Dopo che questi sono stati assortiti, lacerati, e bagnati, si mettono in apparecchi speciali — le vasche — in cui si consegue nello stesso tempo lo scopo meccanico, e lo scopo chimico. Essi sono dei truogoli di legno, o di pietra, dentro i quali si muove rapidamente, intorno al proprio asse, un cilindro armato di coltelli. Nei truogoli ripieni di acqua, vengon posti i cenci, i quali son portati sotto al cilindro, e son ridotti in frantumi dai coltelli che passano fra altri che son nel fondo della pila. Mettendo nei truogoli una soluzione di cloruro di calce più acido solforico, la massa s'imbianchisce. Con un processo successivo questa pasta viene estesa in sottili strati; si che si fanno sgocciolare, s' asciugano, e muovendoli continuamente sopra cilindri riscaldati. Le fibre che stanno in tutte le direzioni, e che sono intrecciate tra loro, disseccandosi, danno la coerenza alla carta, la quale dovendo servire per scrivere sarà ingrossata dalla colla. Si può anche aver la carta dalle fibre del mais, e della paglia.

La tunicina, un corpo simile al cellulosio, fu trovato nella membrana di parecchi tunicati ec. come sostanza formante il tessuto.

III. Corpi aromatici.

Già due volte abbiamo accennato di volo a questi corpi, come ad un grande gruppo speciale, i cui membri hanno una costituzione comune tra loro, che risale ad una condensazione speciale di carbonio, come avveniva da una parte pei corpi grassi, e dall'altra per la seconda grande divisione delle combinazioni subidrogeniche.

Ammettiamo in questi corpi la disposizione contigua degli atomi carbonici, come più stretta, così che alternandosi saturano una, e due



unità, per cui $€^6$ ha libera in sei punti una unità di affinità e quindi appare di nuovo di sei equivalenti. Sono veramente combinazioni sature, come per esempio $€^6H^6$; il loro potere addizionale di affinità è piccolo, e si presenta solo di fronte al cloro, ed al bromo.

Se si considerano con più accuratezza le combinazioni aromatiche, si trovano se non tanto ricche di carbonio come i corpi grassi, ma non con meno di $€^6$. Questo $€^6$ forma quasi il nucleo fondamentale nelle combinazioni aromatiche, attorno al quale si depositano i restanti atomi che formano lo scheletro laterale. Se ha luogo una reazione disgiuntiva su corpi di tal fatta che contengono più di $€^6$, si scindono secondo la natura dei gruppi atomici, ma il restante ordinariamente contiene ancora $€^6$, residuo che fa una resistenza più grande alla scomposizione, corrispondendo quasi alla sua costituzione più densa. Il carbonio che si separa da questo nucleo caratteristico, comparisce in combinazioni semplici che spesso appartengono ai corpi grassi. Così parimenti la sintesi degl' idrocarburi $€nH2n-6$ (V. l'appendice Carburi), indica assolutamente, che il crescere della combinazione $€^6H^6$ coll' intermedio dei radicali grassi avviene per l'idrogeno. Da ciò si spiega, che noi qui troviamo omologie con $€H^2$ come nei corpi grassi ad onta della diversa costituzione del nucleo, e anzi talvolta la differenza del punto di ebullizione per $€H^3$ è uguale a quella osservata nei corpi grassi, cioè 19—20° C., come è questo il caso negli omologhi preparati sinteticamente (V. l'appendice Carburi).

1. Combinazioni aromatiche con radicali privi di ossigeno ad uno equivalente.

1. *Idruri* $\left.\begin{matrix}€nH2n-7\\H\end{matrix}\right\}$ oppure $\left.\begin{matrix}€n2n-7\\€n2n+1\end{matrix}\right\}$ (ec. V. l'appendice Carburi).

2. *Cloridi, bromidi, jodidi* $\left.\begin{matrix}€nH2n-7\\Cl\end{matrix}\right\}$ ec.

Clorido fenilico, o benzina monoclorica $€^6H^5.Cl$ *). In questo corpo l'idrogeno si fa anche di più sostituire atomicamente dal cloro:

$€^6H^4Cl^2$	Benzina diclorata	$€^6HCl^5$	Benzina pentaclorata
$€^6H^3Cl^3$	» triclorata	$€^6Cl^6$	» esaclorata
$€^6H^2Cl^4$	» tetraclorata		= cloruro di carbonio.

L' iodido fenilico, o benzina monojodata $€^6H^5J$ è pure capace di prendere maggior quantità di jodio.

Il clorido benzilico $€^7H^7Cl$ (punto di ebullizione 176°), è solo isomero

---

* Secondo le ultime osservazioni il clorido fenilico (ottenuto dall'alcool fenilico cel clorido fosforico) e la benzina monoclorata (ottenuta trattando la benzina bollente col cloro) non sono identici, ma solo isomeri.

ma non identico col toluol monoclorato C^7H^7Cl (punto di ebullizione 157°): il primo come vero clorido è capace di un doppio cambio, il secondo non lo è. Lo stesso vale pel clorido xililico, e l'essenza di xilol monoclorata.

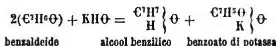
3. *Alcooli.*

Si conoscono più alcooli aromatici isomeri, che si sogliono riunire nelle due serie seguenti:

1. Serie	Punto di ebullizione	Formole	2. Serie	Punto di ebullizione
Alcool fenilico	184°	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	—	
Alcool cressilico	203°	$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Alcool benzilico	207°
Alcool florilico	220° ?	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Alcool toluico	217°
—		$\left.\begin{matrix}C^9H^{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	Alcool cumilico	270° ?
Alcool timolico	230°	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{13}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	—	

Differenza di entrambe le serie. I membri della prima serie : Fenolii, sono alcooli molto deboli, cioè si accostano agli acidi per la proprietà di scambiare molto facilmente l'idrogeno tipico contro i metalli. Taluni perciò sono contrasegnati pure come acidi, per es. alcool fenilico è sinonimo di acido fenico. Trattati con mezzi ossidanti non si trasformano in aldeidi, od acidi. Se questi alcooli si cimentano con l'anidride carbonica, mentre che si scioglie in essi il sodio, si hanno gli acidi $\left.\begin{matrix}C^nH^{2n-10}\Theta\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ = alla serie dell'acido salicilico.

I membri della seconda serie sono alcooli decisi, e trattati coi mezzi ossidanti si trasformano in aldeidi, ed acidi (a. aromatici) $\left.\begin{matrix}C^nH^{2n-9}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$) hanno un modo comune di formazione, facendo agire la soluzione alcoolica di potassa sui loro aldeidi, per es.:



$$2(C^7H^6\Theta) + KH\Theta = \left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

benzaldeide — alcool benzilico — benzoato di potassa

Fra questi alcooli parliamo più distesamente dello

Alcool fenilico $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $[C^{12}H^5O,HO]$.

Sinonimi acido fenico, acido carbolico, fenolio.

Questo corpo si trova in quantità molto piccola nel castorio, e si trova anche nell'orina. La sorgente principale per la sua preparazione è il prodotto della distillazione secca del carbon fossile, del catrame minerale.

Si mescola con soluzione concentrata di potassa ciò che si volatilizza distillando questo catrame fra 150° e 200°; si scioglie nell'acqua la poltiglia cristallina di fenilato di potassa, si tratta con acido cloridrico, si lava e si distilla su cloruro di calcio.

Nello stato anidro l'alcool fenilico è una massa cristallina incolore formata da aghi lunghi splendenti, i quali si fondono a 35° e distillano a 184°. Quantunque sia poco solubile nell'acqua, pure una piccola quantità di questa impedisce la cristallizzazione dell' acido fenico, così che esso forma un olio incolore. È di odore penetrante simile al creosoto; solubile nell'alcool, e nell'etere, ed è combustibile: produce macchie bianche sulla cute, segnatamente sulle mucose, ed è velenoso.

Una scheggia di un legno molle (come quello delle conifere) che s'imbeve di acido cloridrico, diviene azzurro, o verde-azzurro coll' acido fenico. E fatto prima bollire il legno coll' alcool, non si cambia niente a questa reazione.

Fenilati. Il fenilato di potassa e di soda si formano mischiando l'acido fenico con la soluzione corrispondente, oppure sciogliendo il potassio, od il sodio nell'acido fenico. Il fenilato di calce (calce fenilata) è un mezzo disinfettante impiegato recentemente con molta frequenza.

Il bromo ed il cloro agiscono come sostituenti sull'acido fenico, e danno un acido di-tri- e pentacloro-fenico, ed un acido mono-di- e tribromo-fenico.

Posto coll' ammoniaca in un tubo ermeticamente chiuso si ha anilina. L' acido nitrico concentrato nitrifica l' acido fenico, e dà:

L'acido trinitro-fenico $\left.\begin{matrix}C^6H^2(N\Theta^2)^3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ il quale ha sinonimi acido picrico, acido nitropicrico ed ha preso completamente il carattere di un acido perchè contiene tre volte il radicale acido $N\Theta^2$. Si ha pure in molti altri casi, come risultato di un energico e contemporaneo processo di ossidazione, e di nitrificazione, come quando si bollono i corpi del gruppo salicile, ed anche l'indaco, la resina di Belzoino, la seta ec. con acido nitrico concentrato, finchè ha luo-

go una reazione. Si può separare l'acido picrico dai corpi resinosi ai quali è misto per mezzo della cristallizzazione.

Cristallizza in squame o fogliette giallo-chiare splendenti, solubili difficilmente nell'acqua, facilmente nell'alcool, nell'etere e nella benzina, colorando la soluzione in giallo. Si fonde e si volatilizza inalterato a lento riscaldamento. Il suo sapore è straordinariamente amaro, ma senza sapore eterogeneo, perciò si cercò di metterto nella birra invece del luppolo; anzi esso non è nocivo. Si adopera convenientemente per colorir in giallo la seta e la lana.

I sali (trinitrofenilati) cristallizzano, e son di color arancio, o rosso; sono bei preparati soprattutto le combinazioni di potassio e di ammonio.

Il *Creosoto* è un liquido oleoso che si separa rettificando la resina di faggio preparata da questo legno colla distillazione secca: il suo punto di ebullizione è 203°; ha quell'odore penetrante conosciuto, distrugge la cute si scioglie un poco nell' acqua, partecipandole il suo odore (aqua creosoti).

Nel commercio fu ed è confuso coll' alcool fenico liquido, al quale si rassomiglia nello aspetto esterno, ma non vi è affinità di costituzione; e se ne distingue pel punto di ebullizione, per la composizione (probabilmente $C^{16}H^{20}O^{4}$) perchè non colora in azzurro, od in verde una stecca di pino immersa nell' acido cloridrico. Cimentato coll' acido nitrico non dà acido picrico.

La proprietà praticamente più importante del creosoto, e che è comune all'alcool fenico si è quello di far cessare la putrefazione nei corpi organici, adoperato anche in piccola quantità. Si adopera perciò sciolto nell' acqua come liquido disinfettante nelle piaghe putride, e in quelle di decubito ecc. oppure in altro modo per la disinfezione. Da questa proprietà distruggente i miasmi putridi, e perciò conservatrice, dipende l'azione della fuligine.

4. *Eteri.*

Della serie del fenolio si conoscono: Della serie dell'alcool benzilico

L'etere fenilico $\left.\begin{array}{l}C^{6}H^{5}\\C^{6}H^{5}\end{array}\right\}O$ l' etere benzilico $\left.\begin{array}{l}C^{7}H^{7}\\C^{7}H^{7}\end{array}\right\}O$

Di entrambi gli eteri mescolati (intermedii) coi radicali dei corpi grassi si conoscono:

$\left.\begin{array}{l}C^{6}H^{5}\\C\,H^{3}\end{array}\right\}O$ etere fenilo-metilico

$\left.\begin{array}{l}C^{6}H^{5}\\C^{2}H^{5}\end{array}\right\}O$ etere fenilo-etilico

$\left.\begin{array}{l}C^{7}H^{7}\\C^{2}H^{5}\end{array}\right\}O$ etere benzilo-etilico

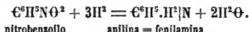
Inoltre si conoscono gli eteri composti, e gli eteri acidi:

$\left.\begin{array}{r}SO^{2}\\C^{6}H^{5}.H\end{array}\right\}O^{2}$ acido fenilo-solforico

$\left.\begin{array}{r}C^{2}H^{3}O\\C^{7}H^{7}\end{array}\right\}O$ etere aceto-benzilico

5. *Amidi* $\left.\begin{matrix}\mathrm{CnH2n{-}7}\\ \mathrm{H^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$.

Contengono i radicali della serie del benzolio (benzoile) nel tipo semplice ammoniaca; stanno adunque a questo, come la metilo-etilammina ec. ai membri dei carburi d'idrogeno (gas delle paludi). Non pertanto i metodi coi quali questi son preparati, non danno alcun risultato. La loro formazione avviene in via di reazione per riduzione dei derivati mononitrici del benzoilo, per es.:



$$\underset{\text{nitrobenzoilo}}{\mathrm{C^6H^5NO^2}} + \mathrm{3H^2} = \underset{\text{anilina = fenilamina}}{\mathrm{C^6H^5.H^2\}N}} + \mathrm{2H^2O}.$$

Questa riduzione può aversi con diversi metodi, segnatamente con una soluzione alcoolica di solfuro di ammonio con un miscuglio di zinco e acido cloridrico, oppure stagno, e acido cloridrico, o di limatura di ferro, e acido acetico, o cloruro di stagno ec. La toluidina, e specialmente l' anilina hanno origine dalla distillazione secca di taluni corpi.

La serie è questa:

		Punto di ebullizione
Anilina	$\mathrm{C^6H^7N}$	182
Toluidina	$\mathrm{C^7H^9N}$	198
Xilidina	$\mathrm{C^8H^{11}N}$	214—216
Cumidina	$\mathrm{C^9H^{13}N}$	225
Cimidina	$\mathrm{C^{10}H^{15}N}$	250 (circa)

Anilina, fenilamina, amide benzoica $\mathrm{C^6H^5.H^2\}N}$.

Taluni funghi della specie Boletus tengono l'anilina bella e fatta. Fu scoperta nella distillazione secca dall'indaco; fu trovata nel catrame minerale e poi fu preparata dalla nitrobenzina coi mezzi riduttivi suddetti.

Nelle fabbriche per prepararla si fanno agire parti eguali in peso di nitrobenzina, limatura di ferro ed acido acetico, e la poltiglia si distilla colla calce per scomporre l'acetato d'anilina. Il distillato — anilina greggia — deve esser sottomesso a ripetute rettificazioni onde ottenerla perfettamente pura.

La separazione dell'anilina dal catrame minerale è stentata e dà per prodotto l'uno per cento.

L'anilina pura è un liquido oleoso incolore di odore particolare e di sapor caldo. È poco solubile nell'acqua ma si scioglie nell'alcool e nell' etere in tutte le proporzioni. A contatto dell'aria diven-

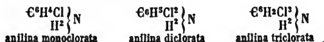
ta rosso-bruna. Precipita gli idrossidi, come l'ammoniaca per la sua analoga natura, dai sali di zinco, ferrosi, ferrici, di alluminio.

L'anilina, od un suo sale si riconoscono perchè prendono un colore azzurro-violetto con una seluzione acquosa di cloruro di calce; è colorata in azzurro dall'acido solforico e dà una traccia di bicromato di potassa.

I sali di anilina spesso cristallizzano bene; sono solubili nell'acqua, incolori, ma esposti all'aria divengono rossi. Il cloridrato di anilina $C^6H^7N.HCl$ forma degli aghi molto solubili; il nitrato C^6H^7N,NHO^3 forma delle tavole rombiche.

Oltre ai sali, l'anilina dà numerosissimi derivati.

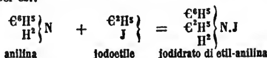
1. Prodotti di sostituzione col bromo, col cloro, coll'iodio, e con NO^2. Coi primi due e con NO^2 si conoscono sostituzioni per 1, 2 e 3 atomi; coll'iodio per 1 atomo; per es.:



Di più sono conosciute specialmente due modificazioni, che per distinzione son contrassegnate con α e β. Queste si hanno:

1. Per azione del cloro, del bromo sull'anilina;
2. Per riduzione dei corpi clorati, bromati, nitrici, ec. della serie benzoica.
3. Le basi imido, e nitrilo nate dalla sostituzione dell'idrogeno tipico dai radicali degli alcooli grassi.

L'anilina si addiziona a CH^3Br, C^2H^5J ecc. come agli idracidi, e genera corpi cloridrici che contengono fenilo ed un radicale alcoolico invece d'idrogeno, per es.:



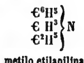
A questi corpi sono sottratti HJ oppure HBr dalla potassa caustica, e ne risultano basi di imido, per es.:

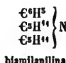


Queste basi d'imido stanno ai bromidi, ed agli jodidi dei radicali alcoolici, come l'ammoniaca e danno sali ammoniacali con tre radicali:



che sono separati dall' idrossido di potassa colla formazione delle basi di nitrilo. Queste basi sono:


metilo etilanilina


biamilanilina

Entrambe queste serie di ammoniache stanno tra loro, come le basi alcooliche corrispondenti (vedi pag. 29).

Se i radicali alcoolici a due equivalenti entrano nell'anilina per influenza di $\text{€}^2H^4Br^2$ si hanno talune basi che sono derivate da un' ammoniaca condensata, per es.:


Difenilo-dietileno-diamina

3. Anilidi ottenuti per sostituzione dell'idrogeno tipico, operata dai radicali acidi.

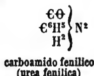
Sono da considerarsi come gli amidi dell'anilina, cioè come amidi, nei quali H è sostituito da €^6H^5. Questi corpi numerosi contengono in preferenza gli acidi di radicali carbonici, e si hanno specialmente:

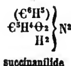
1. Per azione dei cloridi ec. dei radicali acidi sull'anilina;

2. Per riscaldamento dei sali di anilina, diventando anidri, analogamente agli amidi, e sono dei corpi incolori facilmente cristallizzabili in aghi, o fogliette.

Esempii di anilidi sono:


acetanilide


carboamido fenilico (urea fenilica)


succinanilide

Toluidina €^7H^9N.

Si ha dalla riduzione del nitrotaluene, e si trova unito coll'anilina nel catrame minerale, quindi l'anilina greggia ottenuta da questo è sempre impura per la toluidina.

Precipitata dallo spirito, cristallizza in cristalli incolori di odore vinoso che si fondono a 40°. Ha caratteri molto simili all'anilina, e forma sali ec. come questa.

Colori di anilina. Dall'anilina greggia contenente toluidina per influenza di diversi reagenti, si hanno derivati, che si distinguono specialmente dai loro bei colori. Questi colori di anilina o di catrame vengono preparati in grande, e costituiscono delle più recenti branche dell' industria chimica. Si ha un'anilina rossa, violetta, azzurra, verde, bruna e gialla. La costituzione chimica di taluni è già sufficientemente chiara.

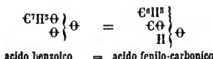
L'anilina rossa (rosso magenta) si ottiene bollendo l'anilina greggia con clorido di stagno, o con una soluzione sciroposa di acido arsenico, o con nitrato mercuroso. Essa è detta sale di rosanilina, e di ammoniaca composta $C^{20}H^{19}N^{3}$. La rosanilina pura, che si separa dai sali coll'ammoniaca, è incolore, e si cristallizza. Per lo più cristallizzano i sali con un equivalente di acido, e formano cristalli opachi e che riflettono la luce verde. Sciolti nell'acqua, o nell'alcool sono di un magnifico color rosso cremisi. L' anilina violetta si ottiene trattando l'anilina coi mezzi ossidanti specialmente col bicromato di potassa. Se con una soluzione calda di anilina violetta cristallizzata, si mescola l'idrato di potassa, si precipita in una polvere luccicante quasi nera, che è la base di questa materia colorante, e dicesi malvina (mauveine) $C^{27}H^{24}N^{4}$. L' anilina gialla si ottiene unita coll'anilina rossa, come prodotto secondario, e contiene la base crisanilina $C^{20}H^{17}N^{3}$ il cui nitrato è insolubile.

II. Combinazioni aromatiche con radicali ad uno equivalente contenente Θ.

1. *Acidi aromatici* $\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-9}\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ $[C_nH_{n-9}O_3,HO]$.

Nomi	Formole	Punto di fusione C.	Provenienza
Acido benzoico	$C^7H^6\Theta^2$	121°	Vedi più sotto.
α. Acido toluico	$C^8H^8\Theta^2$	76.5°	Prodotto della decomposizione di un acido d'un lichene.
β. Acido toluico		176°	Dalla ossidazione dello xilol, e del cimol.
Acido omotoluico	$C^9H^{10}\Theta^2$	47°	Dall'acido cinnamico colla fissazione di H^2.
Acido xilico		103°	Dall'ossidazione del cimolio ricavato dal catrame minerale.
Acido cuminico	$C^{10}H^{21}\Theta^2$	113°	Preparabile dall'olio di cumino romano.
Acido omocuminico	$C^{11}H^{14}\Theta^2$	52°	Preparabile dal cianuro di cumino.

Le formole precedenti danno l'idea tipica più semplice degli acidi aromatici; sono formate in modo analogo a quelle formole che furono usate per la serie dell'acido acetico, e corrispondentemente si possono anche ulteriormente disgiungere; per es.:

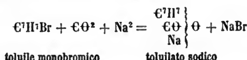


$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^5\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overline{C}^6H^5\\ \overline{C}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

acido benzoico = acido fenilo-carbonico

La risoluzione ulteriore trova il suo sostrato, 1° nella sintesi degli acidi; 2° nello sdoppiamento dei loro sali a distillazione secca.

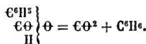
In quanto alla prima, appartiene qui la formazione dell' acido benzoico dal benzoilo, e dal clorido di carbonile (vedi pag. 4) e la formazione generale dell'azione contemporanea del sodio e dell'anidride carbonica sul bromo-benzoile, sul bromo-toluile, per es.:



$$\overline{C}^7H^7Br + \overline{C}\Theta^2 + Na^2 = \left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^7\\ \overline{C}\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + NaBr$$

toluile monobromico — toluilato sodico

In quanto al secondo, taluni sali degli acidi aromatici subiscono alla distillazione secca uno sdoppiamento, il quale, pel più importante, si fa esprimere collo schema seguente o con un omologo:



$$\left.\begin{matrix}\overline{C}^6H^5\\ \overline{C}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \overline{C}\Theta^2 + C^6H^6.$$

Gli acidi aromatici stanno agli alcooli ricordati a pag. 98 (serie benzoica) come l' acido acetico all'alcool etilico; si ottengono perciò anche dalla ossidazione di questi alcooli. Taluni si trovano già nel regno vegetale od animale. Tutti son solidi cristallizzabili, fusibili, e si sublimano senza subire alterazione. Di taluni se ne conoscono due modificazioni. Descriviamo solo:



L' *acido benzoico* $\left.\begin{matrix}\overline{C}^7H^5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ $[C^{14}H^5O^3HO]$

che già si trova nell'urina putrefatta, in molte resine; nella resina di benzoino, nel balsamo del Perù, nel sangue di drago, nello storace, nell' olio di bergamotta, e di maggiorana, nella vainiglia, nell' asperula odorata nell' anthoxantum odoratum, che partecipa al primo fieno l'odore gradevole ec.

Per la preparazione si adopera in preferenza la resina di benzoino.

Si mette questa ridotta in polvere grossolana in un vaso di ferro, la cui apertura è coperta da una sottile carta da filtro; su questa si attacca uno imbuto di carta forte. Si riscalda il fondo del vaso di ferro; il vapore dell'acido benzoico passa, filtrandosi, attraverso la carta sottile, e si deposita alla superficie interna dell'imbuto, in forma di aghi. Altrimenti si bolle la polvere di belzuino col latte di calce, e si scompone il benzoato di calce coll'acido cloridrico.

Inoltre esso si ha per sintesi, per ossidazione dell'alcool benzilico e dell' essenza di mandorle amare; e mercè l' azione di forti mezzi ossidanti sui corpi albuminosi; e per scissione dall' acido ippurico ec.

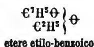
L'acido benzoico sublimandosi forma aghi bianchi, lunghi, fini splendenti, oppure sottili laminette; si fonde a 121°, si scioglie facilmente nell'acqua calda, nell'alcool, e nell'etere. I vapori che si formano riscaldandolo irritano fino ad eccitare la tosse.

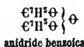
L' acido benzoico ottenuto dalla resina di belzuino contiene un poco di olio etereo, di un odore piacevole simile a quello della vainiglia. Quest'acido è officinale come acidum benzoicum, oppure flores benzoes.

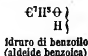
Introdotto nell'organismo vi si trasforma in acido ippurico, e così comparisce nell'urina.

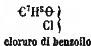
I benzoati $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\M\end{matrix}\right\}O$ sono per lo più solubili nell'acqua. Se la soluzione di essi si tratta con un acido più forte, l'acido benzoico si separa in forma di un intorbidamento lattiginoso, e subito cristallizza in laminette splendenti.

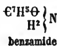
I derivati dell'acido benzoico per la formazione e pel concetto tipico sono analoghi a quelli corrispondenti agli acidi grassi. Si hanno per es.:

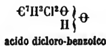

etere etilo-benzoico


anidride benzoica


idruro di benzoilo (aldeide benzoica)


cloruro di benzoilo

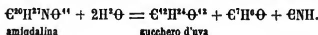

benzamide


acido dicloro-benzoico

Fra tutti questi derivati fermiamoci un poco all'idruro di benzoilo, ed essenza di mandorle amare $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$. Esso è l' aldeide dell' acido benzoico, come apparisce dalla formola, e si trasforma anche in questo per mezzo della ossidazione.

Nelle mandorle amare, nei nocciuoli di pesche, nelle foglie di alloro, sopratutto nelle piante della famiglia delle pomacee si tro-

va un glucoside cristallizzabile, l'amigdalina, che trattata con acqua e con un corpo albuminoso contenuto nelle stesse piante, si sdoppia in zucchero, olio di mandorle amare, ed acido prussico.



$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + C^7H^6O + CNH.$$

amigdalina — zucchero d'uva

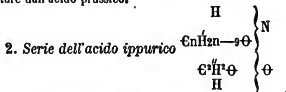
Quest' aldeide adunque non si contiene nelle mandorle amare, ma si genera quando queste sono schiacciate, e son toccate dall'acqua, o quando si masticano.

Per ottenerlo, ordinariamente si assoggettano dopo l'estrazione dell'olio grasso, i pani ottenuti dai noccioli di pesca, o dalle mandorle amare, all'azione dell'acqua e dopo un certo tempo si distilla. Quello che passa contiene l' essenza greggia di mandorle amare, che va a fondo perchè più pesante. Prima della sua purificazione esso è velenoso per l'acido prussico col quale sta mischiato.

Le mandorle dolci non contengono amigdalina, non danno perciò nè olio essenziale nè acido prussico.

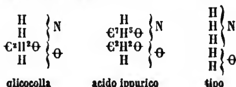
L'essenza di mandorle amare pura è un liquido incoloro oleoso, che bentosto diviene giallo, di sapore caldo, e dell' odore conosciuto. Si scioglie poco nell' acqua, nell' alcool puro vi si scioglie in tutte le proporzioni. Distilla a 180°, ma se però è bollita coll'acqua, si evapora con questa.

Serve per profumare i liquori, ed i saponi ; non è velenosa, se liberato colle lavature dall'acido prussico.

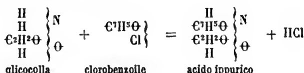


1. Acido ippurico $C^9H^9NO^3$.
2. » tolurico $C^{10}H^{11}NO^3$.
3. » cuminurico $C^{12}H^{15}NO^3$.

Gli acidi di questa serie contengono i radicali degli acidi aromatici uniti col glicolile nel tipo acqua-ammoniaca. Si hanno dalla glicocolla per sostituzione di H dai detti radicali.



Il fondamento di questo concetto è la reazione dei cloridi degli acidi aromatici sulla glicocolla, per es.:



I primi due acidi di questa serie si formano pure nell' organismo; che se l' acido benzoico, e l'acido toluico sono stati ingeriti, si trovano subito nell'orina. Essi cristallizzano, contengono ancora un atomo d'idrogeno sostituibile dai metalli; procedono adunque come acidi unibasici.

Acido ippurico $\mathrm{C^9H^9NO^3}$ $[\mathrm{C^{18}H^9NO^6}]$.

Si contiene in grande abbondanza, e nello stato normale, nell' orina dei cavalli, dei cammelli, dei giovenchi ec. e in generale degli erbivori. In piccola quantità trovasi pure nell'orina dell' uomo, segnatamente dopo aver mangiato certe susine, e dopo che furono ingeriti l'acido benzoico, l'acido cinnamico, o l'acido chinico. Fu parimenti trovato negli escrementi delle farfalle, nel guano, ed anche nelle squame di una malattia cutanea, detta ictiosi.

La presenza dell' acido ippurico nell' orina generalmente dipende dalla nutrizione vegetale, crescendo la sua quantità in ragione di questa. Poichè è tanto abbondante dopo l'uso delle combinazioni di benzoilo, si pensò alla presenza dell' acido benzoico nelle erbe da pascolo, ma l' investigazione non ha confermato questo concetto. Le quantità che si trovano nelle orine degli erbivori, son molto variabili e non dipendono assolutamente solo dall' alimento, ma ancora dal moto di essi. Il luogo dove l' acido benzoico si trasforma in acido ippurico dentro l'organismo, è la circolazione epatica, e sembra che l'acido glicolico sia parte essenziale del fegato, e perciò della bile, il quale acido rimette la glicocolla nell' acido benzoico, e ne fa acido ippurico. Se ad un animale fu injettato in una vena una soluzione di benzoato di soda, ricomparisce nell'orina l'acido benzoico, ma se nello stesso tempo fu injettata la bile si mostra l'acido ippurico. Se nello stomaco di un animale s'introduce acido benzoico, nell'orina, come si è detto, comparisce acido ippurico; ma se all'animale soggetto degli esperimenti, si legano tutti i vasi epatici, in modo che la circolazione del fegato sia impedita, comparisce nelle orine l'acido benzoico immutato.

Per la preparazione dell' acido ippurico è molto adatta l' orina fresca dei cavalli; si mescola con latte di calce, si bolle, si filtra, e si scompone la soluzione d'ippurato di calce coll'acido cloridri-

co. La purificazione ulteriore si ottiene col carbone animale, e colla ripetuta cristallizzazione.

Forma cristalli grandi bianchi (o leggermente rossastri) che si sciolgono facilmente nell' alcool, e nell' acqua calda. Si fondono restando inalterati, ed a forte temperatura danno un sublimato rosso di acido benzoico.

Gli ippurati son solubili nell'acqua, e gli acidi li precipitano in cristalli.

L'acido ippurico dà prodotti di sostituzione clorici, bromici e nitrici. Se la sua soluzione acquosa si bolle cogli alcali, o cogli acidi, coll'idratazione ne succede una scissione in glicocolla e acido benzoico, od un benzoato.

L' acido tolurico si trova nell'orina dopo l' uso dell' acido toluico; l'acido cuminurico si può preparare per la via sintetica ricordata.

III. Combinazioni aromatiche con radicali a due equivalenti.

I radicali alcoolici aromatici a due equivalenti si costruiscono nel modo consueto dai radicali ad uno equivalente perdendo H, per es.:

Fenile $Є^6\overset{\prime}{H}{}^5$	Fenilene $Є^6\overset{\prime\prime}{H}{}^4$
Toluile $Є^7\overset{\prime}{H}{}^7$	Toluilene $Є^7\overset{\prime\prime}{H}{}^6$
Xilile $Є^8\overset{\prime}{H}{}^9$	Xilene $Є^8\overset{\prime\prime}{H}{}^8$

Di questi radicali si conoscono gli amidi:

$\left.\begin{matrix}Є^6H^4\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$	$\left.\begin{matrix}Є^7H^6\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$	$\left.\begin{matrix}Є^8H^8\\H^4\end{matrix}\right\}N^2$
fenilen-diamina	toluilen-diamina	xilen-diamina

Prendono origine in modo analogo alle basi monaminiche, se il dinitrobenzoile, e il dinitrotoluile sono sottoposti all' influenza riduttiva dell' idrogeno nascente, e rappresentano ammoniache. Gli acidi con due equivalenti, per es.: 2HCl, $SH^2Θ^4$ ec. danno sali cristallizzabili.

Fra gli acidi aromatici con radicali a due equivalenti si conoscono i seguenti, che si possono ordinare in due serie isomere; della prima serie si conoscono tre isomeri:

$\left.\begin{matrix}Є^7H^4Θ\\Hh\end{matrix}\right\}Θ^2$ acido salicilico, ossibenzoico, paraossibenzoico

$Є^{8}H^{8}Θ^{3}$	acido creosotico,	ossitoluico	paraossibenzoico
$Є^{9}H^{10}Θ^{3}$	acido floretinico	—	—
$Є^{10}H^{12}Θ^{3}$	—	acido ossicuminico	—
$Є^{11}H^{14}Θ^{3}$	acido timotinico	—	—

Si vede facilmente che questi acidi stanno agli acidi aromatici unibasici, come la serie dell'acido lattico, agli acidi grassi:

$\left.\begin{matrix}Є^{3}H^{5}Θ\\ H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}Є^{3}H^{4}Θ\\ H^{2}\end{matrix}\right\}Θ^{2}$	$\left.\begin{matrix}Є^{7}H^{5}Θ\\ H\end{matrix}\right\}Θ$	$\left.\begin{matrix}Є^{7}H^{4}Θ\\ H^{2}\end{matrix}\right\}Θ^{2}$
acido propionico	acido lattico	acido benzoico	acido salicilico

La prima serie si forma per sintesi, se si cimenta l'alcool fenilico, ed i suoi omologhi coll' anidride carbonica, mentre che in quello si scioglie il sodio (vedi pure pag. 98). Così per esempio dall'alcool fenilico si ha:

L' acido salicilico, che è il meglio conosciuto di questi acidi. Si contiene pure nei fiori della Spiraea ulmaria, nell'olio di garofano, dippiù sta come etere acido (etere metil-salicilico) nell' olio dei fiori della Gualtheria procumbens, pianta della famiglia delle Ericinee. Si ha parimenti fondendo la salicina, o l' indaco coll' idrato di potassa. Cristallizza in prismi incolori, e si scioglie nell'acqua calda.

L' acido paraossibenzoico si ottiene molto spesso dai corpi di composizione elevata, quando si fondono coll' idrato di potassa. Tali sostanze sono l' acido anisico, la tirosina ; parecchie resine, come l' aloe, il benzoino, il sangue di drago, la resina acaroide. Con $H^{2}Θ$ cristallizza in tavole, e fortemente riscaldato si scompone in alcool fenilico, ed anidride carbonica.

L'acido floretinico $\left.\begin{matrix}Є^{9}H^{9}Θ\\ Hh\end{matrix}\right\}Θ$ si ottiene fondendo la floretina con idrato di potassa, e forma cristalli incolori, la soluzione acquosa dei quali diviene verde col clorido di ferro.

IV. Gruppo dei glucosidi.

Caratteri. Sono sostanze che coll' azione degli acidi allungati, o degli alcali, idratandosi si scindono in zucchero più un secondo corpo (vedi pure pag. 83). Lo zucchero che se ne ottiene talvolta è zucchero d' uva, ma per lo più non è stato investigato abbastanza. Il secondo prodotto della scissione è di natura molto variabile.

I glucosidi sono in preferenza di origine vegetale in gran parte cristallizzabili, e provenienti da $Є$, H e da $Θ$, solo raramente con-

tengono pure N come l' amigdalina od S come la mirosina, pagina 77.

Per congettura si potrebbe dire, che i glucosidi sono da trattarsi prima di tutto come eteri composti di acidi polibasici derivanti da specie saccarine.

Ricordiamo i seguenti fra i numerosi glucosidi:

Salicina $C^{13}H^{18}O^{7}$ si separa dalla corteccia delle specie salix populus, dai bottoni dei fiori della spirea ulmaria, e forma aghi splendenti incolori, di sapore amarissimo.

Equazione di scomposiz.: $\underset{\text{salicina}}{C^{13}H^{18}O^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{saligenina}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + C^{6}H^{12}O^{6}$.

Si adopera talvolta la salicina in luogo della chinina contro le febbri intermittenti.

Populina $C^{20}H^{22}O^{8}.2H^{2}O$ si trova unita colla salicina nella corteccia del populus tremula. Forma aghi fini, delicati, di sapore amaro razzente. Bollito coll'acqua di barite si sdoppia in acido benzoico, e salicina:



$$C^{20}H^{22}O^{8} + H^{2}O = C^{7}H^{6}O^{2} + C^{13}H^{18}O^{7}.$$

Florizzina $C^{21}H^{24}O^{10}.2H^{2}O$ si trova nella corteccia delle radici degli alberi fruttiferi. Fa cristalli ed aghi bianchi, setacei, di sapore amaro.

Decomposizione: $\underset{\text{florizzina}}{C^{21}H^{24}O^{10}} + H^{2}O = \underset{\text{floretina}}{C^{15}H^{14}O^{5}} + C^{6}H^{12}O^{6}$

La floretina bollendo colle basi dà l'acido floretinico suddetto ed il floroglicino:



$$\underset{\text{floretina}}{C^{15}H^{14}O^{5}} + H^{2}O = \underset{\text{acido floretinico}}{C^{9}H^{10}O^{3}} + \underset{\text{floroglicino}}{C^{6}H^{6}O^{3}}$$

L'*arbutina* $C^{12}H^{16}O^{14}$ trovasi nelle foglie dell'Arctostaphylos uva ursi, e nella Pyrola umbellata.

L' esculina $C^{21}H^{24}O^{13}$ esiste nella corteccia del castagno d'india.

La datiscina $C^{21}H^{22}O^{12}$ nella radice della datisca cannabina posta a profitto pel colore giallo.

L' acido caincico $C^{16}H^{26}O^{7}$ nella radice di cainca.

La solanina $C^{43}H^{71}NO^{16}$ nei germi delle patate, ed in altre specie di solano (S. dulcamara e S. nigrum). Cristallizza in aghi fini. È amara e velenosa. L'equazione di decomposizione è:



$$\underset{\text{solanina}}{C^{43}H^{71}NO^{16}} + 3H^{2}O = \underset{\text{solanidina}}{C^{25}H^{41}NO} + 3(C^{6}H^{12}O^{6})$$

La radice officinale di scialappa proviene da due specie del genere con-

volvulus, dalle quali si ricava la *resina Jalappa*. Nelle resine di tutte due queste radici si contengono dei glucosidi omologhi la


Convolvulina $C^{34}H^{50}O^{16}$ e la
Scialappina $C^{34}H^{56}O^{16}$,

che idratandosi si trasformano in acidi, e perciò debbono considerarsi come anidridi. Cimentati cogli acidi si sdoppiano in zucchero


\+ Essenza di convulvulina $C^{13}H^{24}O^{3}$ o
\+ » di scialappina $C^{16}H^{30}O^{3}$.

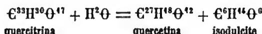
L'estratto alcoolico di queste radici, la resina di scialappa, si usa in medicina come violento purgante.

L' amigdalina $C^{20}H^{27}NO^{11}.3H^{2}O$ rinviensi nelle mandorle amare ed in quelle parti delle piante della famiglia delle amigdalcee, dalle quali colla distillazione con acqua si può ottenere l' essenza di mandorle amare, od un'acqua pregna di acido prussico (V. appendice Cianogeno e pag. 106).

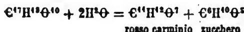
Se si trattano con alcool le mandorle amare spogliate dell' olio grasso mediante la pressione si ottiene l'amigdalina in piccoli cristalli incolori, che son solubili nell'acqua, e nell'alcool.

Trattando con acqua le focacce di mandorle amare ottenute dalla pressione, non si ha l'amigdalina, poichè in questo caso la sostanza albuminosa particolare (emulsina) fa sì che l'amigdalina si scinda nel modo suddetto (V. pag. 106 e seg.). Il latte di mandorle amare, di nocciuoli di pesche, contiene perciò acido prussico. Bollita con acido solforico allungato l' amigdalina si scinde nello stesso modo.

Quercitrina $C^{33}H^{30}O^{17}$. La corteccia americana del quercus tinctoria che si usa pel colore giallo, contiene questo glucoside. Essa fornisce cristalli gialli solubili nell' alcool, che bolliti con acidi allungati si scindono in quercetina ed in uno zucchero particolare, l'*isodulcite*.


$$\underset{\text{quercitrina}}{C^{33}H^{30}O^{17}} + H^{2}O = \underset{\text{quercetina}}{C^{27}H^{18}O^{12}} + \underset{\text{isodulcite}}{C^{6}H^{14}O^{6}}$$

L'acido carminico $C^{17}H^{18}O^{10}$ è un glucoside animale, si trova perciò nella decozione preparata dalle coccinìglie. Bollendolo con acido solforico allungato si scinde in una sostanza egualmente rossa, il rosso carminio, ed in zucchero:


$$C^{17}H^{18}O^{10} + 2H^{2}O = \underset{\text{rosso carminio}}{C^{11}H^{12}O^{7}} + \underset{\text{zucchero}}{C^{6}H^{10}O^{5}}$$

Hanno una importanza fisiologica per essere generalmente nelle piante, i *tannini* appartenenti probabilmente a questo gruppo i quali oltre alle proprietà generali dei glicosidi, offrono le seguenti comuni.

1. Hanno un sapore astringente molto aspro;

2. Mescolati coi sali di ossido di ferro si colorano in azzurro, od in verde, e ad una certa concentrazione si fanno quasi neri (tinte);

3. Colla gelatina, e quindi colla cute animale, danno combinazioni vischiose insolubili nell'acqua (cuoiami) che resistono alla putrefazione.

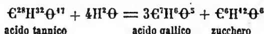
I tannini si trovano nelle piante ora in piccoli granuli come contenuto cellulare, ora sono sciolti nel liquido cellulare. Sembra che sieno un prodotto di trasformazione della cellulosa, e si trasformano ulteriormente in resine.

Il tannino il più importante è l'acido tannico, *tannino*, $C^{26}H^{22}O^{17}$ che si trova nelle galle in tutte le parti del quercus infectoria, nel sommacco ec. Per prepararlo si fa passare l'etere idrato attraverso uno strato di galle peste; lo strato inferiore è una soluzione acquosa concentrata di acido tannico che si evapora fino a secchezza a bagno maria. Il tannino è una polvere lucida giallastra inodore, che si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcool, ed ha sapore aspro astringente. Colle soluzioni ferriche si colora in azzurro oscuro, formandosi un precipitato azzurro nero, leggero, galleggiante di tannato di ferro (reazione dell' acido tannico sui sali ferrici).

Il tannino forma col tartaro stibiato un precipitato bianco; taluni sali pure, e gli acidi solforico, cloridrico, e fosforico lo precipitano dalla sua soluzione acquosa, come lo precipita l'albumina, e la gelatina. Se si mette un pezzetto di cute, di vescica, o d'intestino in una soluzione di tannino, questo ne sarà precipitato, e la cute comparisce conciata.

Il massimo dell' idrogeno sostituibile dai metalli nel tannino è 3H. Si conoscono però dei sali con uno, e due equivalenti di metalli. Non cristallizzano.

Acido gallico $C^7H^6O^5$. Bollita una soluzione di acido tannico con acido solforico allungato si sdoppia in acido gallico più zucchero:



$$\underset{\text{acido tannico}}{C^{28}H^{32}O^{17}} + 4H^2O = \underset{\text{acido gallico}}{3C^7H^6O^5} + \underset{\text{zucchero}}{C^6H^{12}O^6}$$

Se la soluzione di acido tannico si tiene esposta all'aria, o se le galle inzuppate di acqua si abbandonano a loro stesse si ottiene

il medesimo sdoppiamento. In quest' ultimo caso i corpi albuminosi sono la causa iniziale della scissione. Ancora esso si trova in natura bello e preparato, forse come prodotto dello stesso processo di sdoppiamento, ma la sua quantità è sempre più piccola di quella dell'acido tannico; per es.: nelle galle ci ha solo il 0,03 %, un poco di più nel sommacco, nelle foglie di uva ursina ec.

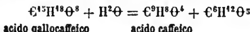
La formazione interessante dell'acido gallico col riscaldamento dell'acido dijodosalicilico col carbonato di potassa mostra un tale rapporto diretto, come si ha tra l'acido tartarico e l'acido succinico.

L' acido gallico forma aghi con H^2O fini, incolori, setacei; ha sapore e reazione leggermente acida (ed astringente) e non è precipitato dalla sua soluzione mercè la gelatina o la cute animale; dà poi un precipitato azzurro cupo colle soluzioni ferriche. Esso è quadribasico, cioè con 2Pb e con 2Ba forma sali. Se rimangono esposti all'aria i gallati misti con un eccesso di base, scomponendosi scambievolmente, si colorano in giallo, verde, rosso e bruno.

Le materie tanniche hanno un uso esteso nelle concerie (fabbricazione di cuoi). Mentre che la pelle animale, composta da un intreccio di fibre del tessuto connettivo e di maglie, va facilmente in putrefazione, trattata coll'acido tannico diviene imputrescibile, fitta, tenace. Si usa pure l'acido tannico per la preparazione di certe tinte, ed inchiostri che si fanno mescolando una decozione di galle con una soluzione di vitriolo; e con un poco di gomma le si dà la consistenza.

L'acido gallico si adopera nella fotografia.

L' acido gallocaffeico $C^{15}H^{18}O^{8}$ trovasi negli acini di caffè, e per mezzo della ebullizione con soluzioni alcaline si scinde in una combinazione bellamente cristallizzata, l'acido caffeico, ed una specie di zucchero:



$$\underset{\text{acido gallocaffeico}}{C^{15}H^{18}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{acido caffeico}}{C^{9}H^{8}O^{4}} + C^{6}H^{12}O^{5}$$

L' acido caffeico fuso colla potassa caustica si risolve in acido protocatecucico più acido acetico.

Si contano pure taluni altri acidi tannici ma sono meno ricercati: acido tannico catecucico dal Catecu, acido tannochinico dalle cortecce di china, acido tanno-kinico dalla gomma-kino.

V. Gruppo delle resine.

Mentre i glicosidi sono caratterizzati da una reazione comune (lo sdoppiamento in zucchero) nelle resine non avviene lo stesso. Diconsi resine certi trasudamenti delle piante, o certi corpi che gemono da ferite fatte a ragion veduta sui tronchi ec. i quali corpi

per lo più s'induriscono all'aria, non si sciolgono nell'acqua, ma nell'alcool e negli idrocarburi. Nello stato fresco sono spesso filamentosi attaccaticci, raramente incolori, per lo più gialli, o bruni, amorfi. Al calore si liquefanno, e soffrono la distillazione secca; accesi bruciano con fiamma chiara fortemente fuligginosa.

Le resine greggie son quasi sempre un misto di molti corpi, fra i quali per lo più si trovano anidridi, od acidi già formati. L'esser fluidi, o viscosi dipende da che son misti con olio etereo. Altre contengono pure gomma, o corpi mucosi. Per lo più non si conosce la costituzione delle resine fuorchè di talune, come il benzoino che ci ha dato l'acido benzoico, il succino che fornisce l'acido succinico dei quali fu già parlato fra gli omologhi ai quali appartengono.

È da ricordarsi ancora:

1. Talune resine trattate cogli acidi allungati si risolvono in zucchero, ed in un secondo corpo; queste son le più ossigenate, debbono perciò considerarsi come glicosidi. Oltre alla scialappina già ricordata è questo pure il posto della resina turbit vegetale proveniente da una convolvulacea.

2. Le resine si comportano parimente in diverso modo colla potassa caustica che le fonde; talune, come quelle delle conifere, restano come se non ne fossero attaccate; altre come la resina acaroide, il sagapeno, l'opopanace, l'aloe, il guaiaco si distinguono, e si ottengono poi certe sostanze che spesso s'incontrano, sopratutto l'acido paraossibenzoico, l'acido protocatecucico, e l'acido benzoico.

1. Resina delle conifere. In quasi tutti i pini, in quella parte del tronco che è esposta al sole, si trovano delle gocciole più o meno piccole, infilate a mo' di perle, o che si fondono insieme, di una resina trasparente giallo-chiara detta trementina. Se i tronchi vengono forati, scorre questa in maggior copia. La trementina ha nomi diversi secondo l'albero, ed il paese; quella chiara trasparente ricavata dal pinus larix dicesi trementina di Venezia; quella ricavata dagli abeti, e dai pini è la trementina comune; la francese si ottiene dal pinus maritima; l'americana che abbonda nel commercio dal pinus palustris ec.

Se si distilla con acqua, assieme con questa passa l'olio o l'essenza di trementina (v. l'app. Carburi) e rimane la terebinthina cocta. Nella distillazione senza acqua il residuo non volatile si fonde, e col raffreddarsi forma delle masse giallo-brune fragili con frattura vitrea (la colofonia). La trementina pura è composta solo di due sostanze dell'olio di trementina, e dell'anidride di acido abietinico $C^{44}H^{64}O^{5}$ che si precipita da essa, quando sta lunga pezza, e si deposita nel fondo come massa cristallina. È un acido caratteristico per se stesso, ed esteso generalmente nelle conifere.

Per preparare l'acido abietinico si scioglie la colofonia nell'alcool, si

precipita coll'acqua ed il tutto si abbandona a se stesso per un paio di settimane. La soluzione della resina precipitata, bruna spessa, durante questo tempo si indurisce formando una poltiglia cristallina, dalla quale si può togliere la parte non cristallina lavandola con alcool freddo.

L'acido abietinico cristallizzato per mezzo dell'alcool forma delle squamette incolori, lucide, fragili, acuminate, che si sciolgono nell'etere, e nei carburi d'idrogeno. È precipitato dalla soluzione alcoolica per mezzo dell'acqua, prima in forma di un intorbidamento lattiginoso, e dopo qualche tempo poi si deposita in cristalli. È duobasico, cioè fornisce due specie di sali.

La formazione dell'acido abietinico dalla colofonia dipende dalla fissazione dell'acqua presa dall'alcool idrato. Nelle resine di fresca data non ci si trova bello e formato.

Le gocce resinose delle conifere, diafane fresche non sono cristalline, sono una soluzione concentrata di anidride abietinica $C^{44}H^{62}O^{4}$ nell'olio di trementina. Alla luce solare si dissecca a mo' di vetro, ma se piove, prendono $H^{2}O$ dall'aria umida, e si rappigliano in una massa di cristalletti piccoli e bianchi di acido abietinico senza altra sostanza intermedia.

L'acido abietinico distillato col clorido fosforico dà una serie di carburi d'idrogeno aromatici, con punti elevati di ebullizione.

2. Il belzuino proviene dal legno dello styrax Benzoin. Ha odore aromatico molto grato, contiene acido benzoico, e talvolta l'acido cinnamico $C^{9}H^{8}O^{2}$. Questo può anche ottenersi da un'altra resina, dallo storace, e dal balsamo del Perù. Lo storace lo contiene in combinazione coll'alcool che gli appartiene come allo stato di etere cinnamo-cinnamico $\left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\C^{9}H^{9}\end{matrix}\right\}O$.

Sdoppiato questo cogli alcali, può separarsene l'acido cinnamico. Questo forma prismi incolori che son solubili nell'alcool e nell'acqua calda.

3. Il balsamo del Perù è bruno oscuro, denso e proviene dal Miroxylum peruiferum. Ci ha in esso acido cinnamico, ed etere cinnamico-benzilico. Si usa nelle profumerie.

4. Il balsamo del Tolù si ricava dal Mirospermum toluiferum, e contiene Toluene $C^{10}H^{16}$ ed acido cinnamico.

5. Il balsamo di copaibe viene dalle specie copaifere e contiene un olio etereo $C^{10}H^{16}$ ed un acido $C^{20}H^{80}O^{2}$ (?)

6. La resina di guajaco proviene da una pianta americana, guajacum officinale, dal tronco della quale scorre liberamente. Forma delle masse fragili, brune, rifrangenti la luce in verde azzurro. Come elemento principale se ne prepara un acido, acido guaiacico $C^{20}H^{26}O^{4}$. Sciolto nell'alcool cristallizza in aghi incolori, ma cri-

stallizza meglio dalla soluzione nell'acido acetico concentrato. La soluzione alcoolica è colorata in verde d'erba dal clorido di ferro. Esso è duobasico, e cogli alcali da sali cristallizzati.

Una soluzione alcoolica di resina di guajaco colla influenza dell'ozono, dell' aria atmosferica, e dei corpi che cedono ossigeno si colora in azzurro.

La resina di galbano proviene dal Galbanum officinale.

L'assafetida contiene combinazioni di allile nella parte volatile; fondendola colla potassa caustica dà acido protocatecucico, e Resorcina $C^6H^6O^2$.

V. Gruppo delle canfore.

Il rappresentante principale di questo gruppo è la canfora ordinaria, o la canfora delle Laurinee $C^{10}H^{16}O$, che si trova nelle foglie, nei rami e nel legno dell' albero della canfora (Laurus canphora). Riscaldate con acqua in una storta di ferro le parti vegetali triturate, la canfora si volatilizza coi vapori acquosi, e nell'alambicco di argilla contenente paglia di riso o d' altro si deposita in masse cristalline che sono rettificate con una ulteriore sublimazione.

Forma delle focacce cristalline, trasparenti bianche della forma del vase da sublimazione, ha l'odore penetrante conosciuto, ed un sapore caldo. Si fonde a 175° non si scioglie nell' acqua, ma si scioglie facilmente nell' alcool (spiritus canforatus) negli olii eterei e grassi, nei carburi d' idrogeno, negli acidi solforico, cloridrico, e nitrico, e brucia con fiamma fuligginosa. Si può polverizzare facilmente dopo averla umettata con alcool.

Riscaldata in tubi chiusi ermeticamente con idrato di potassa, dà un acido $C^{10}H^{18}O^2$; riscaldata coll'anidride fosforica si elimina l'acqua e si ha Cimolo$C^{10}H^{14}$;bollita coll'acido nitrico, si produce acido canforico$C^{10}H^{16}O^4$.

Canfora di borneo, olio di borneo $C^{10}H^{18}O$. Si trova in cristalli nelle cavità dei tronchi annosi della Dryobalanops a Sumatra, ed a Borneo. È simile alla precedente, si fonde a 198°.

Canfora della mente $C^{20}H^{20}O$. Si contiene nell' olio essenziale di menta piperita insieme ad un carburo d'idrogeno nel quale è sciolta, forma cristalli incolori di odore aromatico forte.

Molti olii eterei contengono similmente elementi composti liquidi, o solidi insieme a carburi d'idrogeno.

VII. Gruppo degli alcaloidi.

Carattere. Gli alcaloidi sono corpi azotati di origine vegetale, che si comportano come le basi organiche, cioè si uniscono cogli acidi per formare sali. Sono adunque ammoniache, ma di una co-

stituzione molto più complicata, e di una molecola più elevata di quelle preparabili artificialmente. I radicali in essi contenuti per lo più non sono conosciuti, ed ancora non preparabili artificialmente. Gli alcaloidi sono specialmente di natura vegetale, e costantemente si trovano in certe piante ; anzi taluni di essi sono proprii a tutti i generi, o famiglie delle piante, come testimoni della intima connessione tra forma e sostanza.

La *preparazione* degli alcaloidi in ogni singolo caso si fa seguendo quella via più confacente allo scopo secondo il caso ; in generale però si fa sempre dapprima un estratto con alcool acidulato, o con acqua dalle radici, dalle foglie, dai semi ecc. sminuzzati. Da esso si precipitano regolarmente coll' acetato di piombo le materie tanniche e coloranti, il piombo superfluo vien rimosso con idrogeno solforato, e si possono precipitare coll' ammoniaca, colla soluzione di potassa, colla magnesia ec. da questa soluzione nella quale si contengono come sali. La ulteriore purificazione poggia sulla preparazione di sali cristallizzabili, sulla rimozione della materia colorante che vi sta ancora annessa e così via via.

Un altro modo di preparazione si fonda sull'impiego dell'alcool amilico; questo scioglie le basi libere con molta facilità, i sali però vi sono così insolubili, che agitando con acqua contenente acido cloridrico si possono di nuovo sottrarre all'alcool amilico.

Gli alcaloidi son corpi bianchi amorfi, o cristallini, raramente son liquidi oleosi (coniina, nicotina) solubili appena nell'acqua, ma facilmente solubili nell' acqua acidulata, nell'alcool ordinario, nell'alcool amilico ec. Spesso colorano in azzurro la carta rossa di laccamuffa, sono neutralizzati dagli acidi, ed hanno un sapore molto amaro. Le loro soluzioni deviano il piano di polarizzazione; taluni pochi son volatili, rimanendo inalterati (coniina e nicotina) gli altri soffrono la distillazione secca.

I sali degli alcaloidi sono decomposti dalle forti basi minerali, per lo più con formazione di precipitati bianchi.

Inoltre sono generali le seguenti reazioni:

1. I sali di questi alcaloidi danno col clorido di platino, (anche col sublimato, e col clorido d'oro) combinazioni, che se sono difficilmente solubili (come succede molto spesso) formano precipitati cristallini ; quando si sciolgono facilmente, si rappigliano in cristalli di color arancio, o del colore rosso aurora.

Queste combinazioni sono importanti sopratutto per la determinazione della molecola dell'alcaloide.

2. Gli alcaloidi son precipitati dalle loro soluzioni ; in precipi-

tati bianchi dall' acido tannico ; in fiocchi bianchi completamente dalla soluzione di acido tungstico, taluni sono pure precipitati da una soluzione di iodio nell'ioduro di potassio.

Il bromo, ed il cloro scompongono gli alcaloidi, l'iodio si unisce spesso direttamente in combinazioni cristallizzate. Anche l' acido nitrico dà prodotti di scomposizione e nitrificazione procedenti regolarmente, con proprietà resinose.

Sono importanti gli alcaloidi perchè producono energiche azioni sull'organismo animale se sono in questo introdotti: sono quindi energici veleni; altri servono come medicine importanti.

Ci ha più metodi per separar un alcaloide da un misto di corpi organici, p. es. dai visceri ec. Talune prove naturalmente hanno un alto significato nei casi giudiziarii nelle quistioni di avvelenamento; e sono possibili perchè, gli alcaloidi resistono alla decomposizione anche in mezzo a cadaveri in putrefazione.

1. Il primo metodo si fonda su ciò, che gli alcaloidi formano sali acidi solubili nell'acqua e nello spirito, che sono scomposti dal carbonato di potassa o di soda mettendo in libertà l' alcaloide, che si sottrae a questo liquido agitandolo coll'etere. Coll'evaporazione dell'etere rimane libero l'alcaloide; si conosce se è oleoso, o solido, volatile (odoroso) o non volatile, e secondo queste indicazioni mutansi le ulteriori particolarità della ricerca.

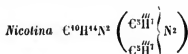
2. La preparazione suddetta degli alcaloidi col mezzo dell' alcool amilico, può parimente servire per la ricerca.

3. Sembra pure molto conveniente la dialisi perchè la maggior parte degli alcaloidi come cristalloidi penetrano facilmente la membrana lasciando in dietro molte delle sostanze animali, come tutti i corpi albuminosi, la gelatina, i prodotti di decomposizione originatisi dalla putrefazione. Si fa adunque un estratto acquoso dei tessuti lacerati ecc. si acidifica un poco, e si mette nel vaso interno del dializzatore, mentre nello esterno ci ha un po' d' acqua. Dopo uno, o due giorni si è diffuso in questa la maggior quantità dell' alcaloide. Se una volta si sono ottenute con uno di questi metodi, e con ulteriori ricerche di rettificazione le basi nello stato cristallizzato, si può nel maggior numero dei casi assicurar la diagnosi dell'alcaloide con una serie di reazioni empiriche producenti colori.

La tavola seguente contiene le reazioni colorate di qualche alcaloide importante velenoso e si eseguono in piccolo su tazzoline, o su vetri d'orologio.

Gli alcaloidi	1. con acido solforico concentrato in cui ci ha una piccola quantità di acido nitrico.	2. con acido solforico concentrato, e con un pezzetto di manganese.	3. le soluzioni del 1.° dopo di essere state miste con acqua ed ammoniaca.
Morfina	Superbo rosso violetto	Bruno di magahon	Giallo untuoso,
Narcotina	rosso di cipolla, rosso vinoso	rosso, giallo-rosso sanguigno	rimane rosso
Stricnina	—	violetto porpureo, subito rosso oscuro di cipolla	bel violetto porpora
Brucina	rosso, poi giallo	rosso poi giallo,	giallo dorato intenso
Veratrina	giallo, coll'aggiunta di 2—3 gocce di acqua rosso ciriegia.	rosso ciriegia sporco	gialliccio bruno

DESCRIZIONE DEGLI ALCALOIDI I PIU' IMPORTANTI



Nicotina $C^{10}H^{14}N^2 \left(\begin{matrix} C^5H^7 \\ C^5H^7 \end{matrix} \right\} N^2 \Big)$

Si trova in tutta la specie nicotiana, nelle foglie, negli steli ec., unito ad acidi.

Per la preparazione si fa l'estratto con acqua contenente acido solforico, del tabacco tagliuzzato; la soluzione si distilla colla potassa caustica, e dal distillato si estrae la nicotina coll'etere che evaporato lascia come residuo la nicotina.

È un olio incolore di odore penetrante ed ottundente come il tabacco, che bolle a 240—250° si scioglie nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere. La sua reazione è alcalina, ed è annullata dagli acidi. Il cloridrato di nicotina dà col clorido di platino un precipitato giallo cristallino: $C^{10}H^{14}N^2,2HCl.PtCl^4$. Coll'ioduro di etile dà l'ioduro di una base d'ammonio e si considera perciò come base di nitrilo.

La nicotina è un potente veleno; una goccia uccide un coniglio in otto minuti. Il sangue rimane liquido nel cuore e nei vasi. Nell' uomo un tren-

taduesimo; un sedicesimo di granello producono già fenomeni imponenti di avvelenamento che si annunziano con un sapore piccante caustico, con cefalalgia, crampi, vomiti, forte debolezza muscolare, e nausea che perdura dopo l'uso del tabacco.

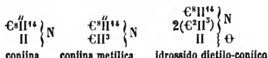
Hanno una influenza sulla bontà delle piante di tabacco la coltura e la terra, più grande di quella della maggior parte delle altre piante coltivate. Sembra che la quantità del tanto per cento di nicotina non sia in nessuna relazione colla bontà del tabacco; arriva dal 2,0 (Avana) al 7,9 % nelle foglie secche senza stipite. Per la fabbricazione del tabacco da fumo e dei sigari, si macerano le foglie assortite (in soluzioni di nitro, sal comune, liquidi spiritosi) si abbandonano nelle botti ad una specie di fermentazione, e poi si asciugano. La macerazione serve per allontanare dalla foglia i corpi albuminosi, per diminuire la quantità di nicotina, e per dar luogo ad un fumo uniforme. Il tabacco da naso si macera nelle soluzioni ammoniacali, si macina, si vaglia, e poi si assoggetta ad una seconda fermentazione. La sua azione irritante dipende segnatamente dalla quantità di carbonato d'ammoniaca che contiene. Il fumo del tabacco contiene nicotina, prodotti della distillazione secca più o meno inoltrati, corpi aromatici, acido carbonico, vapore acquoso ec.

Alcaloidi del conium maculatum.

1. Coniina, 2. Conidrina.

La *coniina* $C^{8}H^{15}N$ si può ottenere dai semi del Conium mediante distillazione con soluzione di potassa. Essa è un liquido oleoso di odore nauseante come il tabacco e la cicuta. Si volatilizza senza scomporsi, prende un color bruno all'aria, ed ha forte reazione alcalina. Il cloridrato di coniina $C^{8}H^{15}N,HCl$ cristallizza in aghi lunghi riuniti a forma di stelle.

Nella coniina un atomo d'idrogeno può sostituirsi col metile, o coll'etile, si considera perciò come una base d'imido:



È un veleno molto potente, ma la sua potenza venefica diminuisce dopo qualche tempo in ragione che l'alcaloide si colora in bruno per una scomposizione. La sua azione è simile a quella della nicotina.

Alcaloidi dell' oppio.

1. Morfina $C^{17}H^{19}N\Theta^{3}$.
2. Codeina $C^{18}H^{21}N\Theta^{3}$.
3. Tebaina $C^{19}H^{21}N\Theta^{3}$.
4. Papaverina $C^{20}H^{21}N\Theta^{3}$.
5. Narcotina $C^{22}H^{23}N\Theta^{7}$.
6. Narceina $C^{23}H^{29}N\Theta^{9}$.

Come è noto, l'oppio è il succo lattiginoso disseccato delle capsule semimature del Papaver somniferum. In grande si ottiene nelle Indie orientali, nell' Egitto, nell' Asia minore, al quale scopo il papavero è coltivato su vasta scala.

Un giorno dopo che le foglie della corona dei fiori di papavero sono cadute, e le capsule seminali ignude non hanno ancora completamente perduto il loro color verde, si scalfiscono queste con ferri aguzzi da sotto in sopra. La mattina seguente si raccoglie il succo denso che è colato, e l'operazione si ripete per due tre giorni. L' oppio buono ha color castagno, la consistenza densa quasi picea, frattura screpolata, e si rompe nell' acqua, in cui una grande parte si scioglie formando un liquido giallo bruno. L'odore non è ingrato, un poco aromatico, e stupefacente. L'oppio va nel commercio in masse irregolari sferiche (pani) che sono avvolte nelle foglie di papavero, o sono disseminate di semi di Rumex per diminuirne la vischiosità.

Oltre ai detti alcaloidi, nell' oppio ci ha pure molti acidi, fra i quali ce ne ha uno speciale di esso, l'acido meconico $Є^7H^4Ѳ^7$. Essendo gli alcaloidi nella massima parte quelli che son forniti di azione medicamentosa, il valore dell' oppio dipende dalla quantità di essi che vi si contiene.

Il tanto per cento di morfina, e di narcotina nell' oppio di Benara nelle Indie ammontò nelle prove fatte in diversi anni;

	1845—46	1847—48	1848—49
Morfina . . .	2.48 °/₀	2.20 °/₀	3.21 °/₀
Narcotina . . .	5.26 °/₀	5.68 °/₀	4.06 °/₀

al contrario il migliore oppio di Smirne contiene molto di più, 8—15 °/₀ di morfina, mentre i restanti alcaloidi diminuiscono di molto.

Morphium, Morfina $Є^{17}H^{19}NѲ^3.H^2Ѳ$.

Per la preparazione di questo si evapora fortemente l' infuso acquoso freddo di oppio, si mescola colla soda, dopo 24 ore si filtra il precipitato, si lava con acqua e spirito, e si scioglie nell' acido acetico. La soluzione dell'acetato di morfina si precipita con ammoniaca.

La morfina cristallizza in prismi corti incolori, che si sciolgono nell' acqua calda, e nell' alcool ; si sciolgono pure nella soluzione di potassa, e di soda come pure nell'acqua di calce, ma non sono solubili nell' ammoniaca. La soluzione è intensamente amara. Si fondono senza scomporsi. I sali sono regolarmente cristallizzabili, e solubili nell' acqua e nell' alcool. Il sale idroclorato ed acetato (morphium hydrocloricum et aceticum) sono medicamenti di grande valore.

Un quinto di grano della morfina agisce già sull'organismo umano. Dopo l' uso di $\frac{1}{2}$ o un granello il polso si abbassa, aumenta la temperatura, e si ha il senso di pesantezza in tutto il corpo. Per la proprietà di essere eroici sedativi sia presi per bocca, sia injettati sotto la cute, i preparati di morfina non possono essere sostituiti nella medicina da altri.

Oltre alle reazioni dei colori già ricordati per riconoscere la morfina, deve pure tenersi presente il modo di comportarsi del clorido di ferro, o del solfato ferrico; con questi si colora in azzurro violetto fugace.

Alcaloidi delle cortecce di china.

China, Chinidina $\left.\right\} C^{20}H^{24}N^2O^2$. Cinconina, Cinconidina $\left.\right\} C^{20}H^{24}N^2O$.

Le cortecce di china provenienti dalle Cincone contengono i suddetti alcaloidi, e sopratutto la chinina, e la cinconina, mentre sembra che gli altri due si trovino solo in certe specie. Sono pure accompagnati dall'acido chinico, e da una sostanza astringente particolare. Le foglie delle cincone non contengono alcaloidi.

Chinina $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

La preparazione, della quale si fa uso nelle fabbriche è sempre la stessa. Il miglior materiale è la corteccia di china-gialla (china regia) mentre che la bruna, e la grigia contengono più cinconina. La corteccia gialla grossolanamente pestata si mette in infusione nell' acqua acidulata con acido solforico, e si tratta la soluzione colla soda, o col carbonato di magnesia. Così precipitata la chinina, è portata via dall'etere che distillato lascia libera la chinina.

La chinina si deposita a lenta evaporazione come resina dalla sua soluzione eterea, od alcoolica, si precipita dalle soluzioni acquose dei suoi sali per mezzo degli alcali come precipitato bianco cascoso, il quale disseccatosi forma una polvere bianca. I sali di chinina cristallizzano, si sciolgono facilmente nell'alcool meno facilmente nell'acqua, ed hanno un sapore deciso, ma intensamente amaro. Il solfato neutro di chinina $2(C^{20}H^{24}N^2O^2).SH^2O^4.7H^2O$ cristallizza in aghi fini, bianchi, leggeri, setacei, si sciolgono difficilmente nell'acqua pura, ma vi si sciolgono con molta facilità se acidulata, e danno una soluzione incolore, fluorescente in azzurro. Questo sale è il Chininum sulphuricum usato in medicina. La soluzione fluorescente contiene un sale acido $C^{20}H^{24}N^2O^2.SH^2O,H^2O$, che può ottenersi in grandi cristalli.

Per la diagnosi dei sali di chinina vale la bella colorazione verde d'erba che comparisce quando si mescola una combinazione di chinina con acqua clorata, e subito dopo con liquido ammoniacale. Per provare la chinina (od un sale di essa) in mezzo alla impurità di altri sali di china, si scioglie nell'acqua acidulata, si precipita con ammoniaca, e si agita coll'etere. Questo scioglie tutta la chinina, la cinconina no.

Per la precipua azione della chinina contro le febbri intermittenti, e contro talune altre malattie intermittenti, è uno dei mezzi che non ammette succedanei.

Alcaloidi della specie Strychnos.

Stricnina $\mathrm{C^{21}H^{22}N^2O^2}$; Brucina $\mathrm{C^{23}H^{26}N^2O^4}$.

Le specie Strychnos son piante della famiglia delle Loganiacee, che contengono nei loro semi (noci vomiche) nella corteccia, ed in parte ancora nel legno tutti e due i suddetti alcaloidi molto velenosi.

Il più importante è la *stricnina* $\mathrm{C^{21}H^{22}N^2O^2}$ la quale si trova nella noce vomica (della strychnos nux vomica), nei semi di un'altra loganiacea, Ignatia amara, ed è parte sostanziale del veleno delle frecce dei nativi di Giava e di Borneo.

Preparazione. Si mescola col latte di calce l' estratto acquoso ed evaporato di noce vomica e si scioglie il precipitato nell'alcool caldo.

Nella evaporazione cristallizza prima la stricnina, e coll' ammoniaca si precipita dall'acqua madre in preferenza la brucina.

Cristallizza in prismi piccoli, che si sciolgono nell' alcool acquoso caldo. La soluzione allungata ha un sapore estremamente amaro. La stricnina pura ed il nitrato di stricnina $\mathrm{C^{21}H^{22}N^2O^2.NHO^3}$, che cristallizza in aghi bianchi a mo' di madreperla, sono officinali.

La stricnina è uno dei più potenti veleni che uccide in poco tempo con convulsioni tetaniche. Agisce con più violenza sui carnivori che sugli erbivori. Un mezzo granello di stricnina uccide un coniglio in sei minuti. La medicina se ne serve in dosi molto piccole nelle malattie dei nervi motori. Oltre al già detto per riconoscerla aggiungiamo ciò che segue. Triturata un poco di stricnina con alcune gocce di acido solforico concentrato, si ha una soluzione incolore, che coll' aggiunta di una traccia di perossido di piombo, prende il colore di un bell' azzurro, successivamente passa al violetto, rosso, e giallo.

Principio di taluni alimenti che è alcaloide.

Caffeina $\mathrm{C^8H^{10}N^4O^2}$ sinonimi Teina, Guaranina.

Si trova nel caffè ed è appunto il principio attivo del the chine-

se, si contiene pure nelle foglie dell' Ilex paraguayensis, e nei frutti della paullinia sorbilis (un medicamento moderno). Il the contiene molto più caffeina, che non ne contenga il caffè, circa 6 %; il caffè forse ne tiene la dodicesima parte di questo.

Per la preparazione si cimenta un infuso acquoso di the con acetato basico di piombo, si filtra, ed il piombo che resta si allontana mediante l'idrogeno solforato, ed il filtrato si evapora.

È in cristalli aghiformi fini lunghi lucidi setacei con H^2O, difficilmente solubili nell' acqua fredda, di sapore alquanto amaro, a 100 gradi perde l'acqua di cristallizzazione, si fonde a 225° ed inalterata si sublima a temperie più elevata.

Le deboli proprietà basiche della caffeina, ed i prodotti di decomposizione della stessa all'azione dell'acqua di barite o dei mezzi ossidanti, coi quali si hanno metilamina, acido prussico, ed acido carbonico, hanno dato occasione, a ritenere la caffeina meno come una base, quindi come un corpo amidiforme ed a situarla invece vicino all' acido urico, alla xantina ec. (vedi appresso).

Una traccia di caffeina con un poco di acqua clorata evaporata a secco, lascia una macchia rosso-porpora, che diviene giallo-dorata all'azione del calore, ma bagnata coll' ammoniaca riprende il color rosso; si può adunque provare la caffeina in ogni singolo acino di caffè.

Il caffè ed il the hanno azioni simili, ma non eguali sull'organismo. In questa azione il più importante si spetta alla caffeina. Questa aumenta l'azione cardiaca, e la funzione cerebrale ; e determina specialmente attitudine a più grande lavoro intellettuale. Bevuti in eccesso il caffè ed il the producono insonnia, tremito ed altri fenomeni nervosi. Il bisogno nutritivo è diminuito fino ad un certo grado da tutte due le bevande.

Nel caffè quando si abbrustolisce si opera la formazione di sostanze aromatiche speciali di color bruno, ma non deve bruciarsi perchè la caffeina si scompone, cioè si carbonizza, e per conseguenza si perde il principio attivo del caffè. « Il conoscitore non beve il caffè in una casa che abbrustolendolo fa sentirne l' odore dalla strada ».

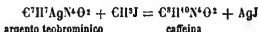
L'azione del the è un poco diversa, nello stesso tempo è astringente per la quantità proporzionatamente più grande di acido tannico che contiene. La caffeina ed i frutti di Guarana polverata formano oggi una medicina moderna contro l'emicrania. È degno di nota che il bisogno particolare istintivo dell' eccitamento dello spirito, cosa molto significante, ha spinto gli aborigeni di diverse contrade a rintracciare nella innumerevole varietà della vegetazione, piante, che offrono la più grande somiglianza considerate fisiologicamente.

Teobromina $C^7H^8N^4O^2$.

È contenuta nel seme dell'albero del Cacao (Theobroma cacao); è una polvere bianca cristallina, poco solubile nell'acqua. Difficil-

mente dà sali, ed è molto affine alla caffeina per le proprietà, e per la costituzione. Si può eziandio tramutare la teobromina in caffeina, se in quella un atomo d'idrogeno vien sostituito dal metile.

Questa reazione si effettua coll'influenza dell'joduro di metile sull'argento teobrominico:



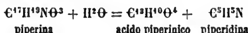
$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = C^8H^{10}N^4O^2 + AgJ$$

argento teobrominico — caffeina

Cocaina $C^{16}H^{20}NO^4$

Si contiene nelle foglie di una pianta nutritiva dell'America del Sud, Erythroxilon coca. Gli indigeni masticano queste foglie sparse di calce, e con esse arrivano ad un eccitamento piacevole e possono così protrarre il digiuno. La preparazione della cocaina si fa nello stesso modo degli altri alcaloidi. Dalla soluzione nello spirito acquoso cristallizza in piccoli prismi amari, che hanno reazione alcalina. Se si bolle con acido cloridrico, si scinde in acido benzoico, ed in una nuova base.

Piperina $C^{17}H^{19}NO^3$. Si prepara da parecchie specie di pepe. Cristallizza in prismi incolori, ed insapori, che solo con difficoltà si combinano cogli acidi. Bollita con soluzione alcoolica di potassa si scinde in piperidina (una base) ed acido piperinico:



$$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = C^{12}H^{10}O^4 + C^5H^{11}N$$

piperina — acido piperinico — piperidina

Altri alcaloidi sono:

Atropina $C^{17}H^{23}NO^3$ che sta nella Atropa Belladonna, e nel Datura stramonium.

Veratrina $C^{32}H^{52}N^2O^8$ nel Veratrum album, e nel Veratrum sabadilla.

Sinapina $C^{16}H^{23}NO^5$ nei semi della senape bianca come solfocianato.

Berberina $C^{20}H^{17}NO^4$ nelle radici, e nei fiori della Berberis vulgaris, nella radice di Colombo, in due ranuncolacee, nella radice gialla dell'albero Pachnelo, nel Leontice thalictroides (papaveracee) ec.

Armalina $C^{13}H^{14}N^2O$ nei semi del Peganum harmala.

Josciamina (?) nel Hyosciamus niger.

Aconitina $C^{30}H^{47}NO^7$ nell'aconitum napellus.

Fisostigmina (?) il principio attivo della fava del calabar, che produce restringimento della pupilla (Phisostigma venenosum).

Chelidonina $C^{19}H^{17}N^3O^3.H^2O$ (?) nel Chelidonium maius.

Licina $C^5H^{11}NO^2$ nelle foglie, e nei rami del Lycium barbarum.

Menispermina (?) nei grani del coccolo (menispermum cocculus).

Colchicina (?) nel colchicum autumnale.

Emetina (?) nella radice d'ipecacuana.

Curarina $C^{10}H^{15}N$ nel Curare, veleno per le frecce dei barbari dell'America tropicale.

VI. Gruppo delle materie coloranti.

Sono di costituzione sconosciuta e non offrono niente di comune fra loro, se non la proprietà di essere colorate. Talune, segnatamente la clorofilla, sono molto diffuse. Altre sono usate nell'arte tintoria. Certi corpi, che non sono colorati ma che a diverse influenze (fissazione di ossigeno, luce, ecc.), formano materie coloranti, diconsi *cromogeni*. Studiate le loro proprietà conosciute più da presso, esse si allontanano da questo gruppo fatto senza guida scientifica; così la materia colorante delle coccinigliè, il rosso carminio si è riguardato come glucoside ; i colori di anilina si sono ritenuti come basi particolari.

La clorofilla è la materia colorante verde che si sviluppa in tutte le parti delle piante, come sono esposte alla luce. Sta sempre nel contenuto delle cellule e ci stà per lo più come granello solido — il quale consiste in una massa fondamentale incolore di fecola, o di una sostanza cerea che è rivestita da un invoglio verde, dalla clorofilla propria. I granelli stanno nel contenuto acquoso o protoplasmatico delle cellule parenchimatose dei picciuoli e delle foglie di vegetazione. È ignota la composizione della clorofilla, non per tanto si sa che è priva di azoto. È stata preparata dalle foglie del Sorbus Aria, e dall'erba fresca. Ha l'aspetto di una polvere di color azzurro oscuro, si scioglie nell' acido cloridrico prendendo il colore verde erba, nell' alcool, e nell' etere a luce riflessa prendendo il colore giallo-verde ; a luce diretta il color rosso sanguigno (fluorescenza). Bruciata dà per residuo cenere contenente ferro.

Si può scindere la clorofilla in una materia colorante gialla, ed in una di un bello color azzurro, e ciò in doppio modo. Od agitando la clorofilla coll'etere ed acido idroclorico; in tal modo questo diviene azzurro, mentre l'etere scioglie il corpo giallo ; oppure riscaldando la clorofilla colla soluzione alcoolica di potassa ed aggiungendovi l'acido cloridrico; si ottiene un liquido azzurro magnifico su di un precipitato giallo. Il prodotto giallo di scissione è insolubile nell'acqua, ma è solubile nell' etere, e solfuro di carbonio, con colore giallo, e diventa un' altra volta verde coll' acido nitrico. Le foglie gialle dell' autunno avanzato sogliono contenere solo questo corpo giallo (Filloxantina).

È necessaria l' influenza dei raggi solari per lo sviluppo della clorofilla nelle piante ; anche la presenza delle combinazioni di ferro ne è una condizione necessaria, come lo ha mostrato l'esperimento.

Indaco. Questo si ottiene da una serie di piante, dal guado (Isatis tinctoria) dalle specie Indigofere, dal Polygonum tinctoria ec.

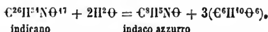
con un processo rozzo, nel Bengala a Java nel Brasile, nelle Antille, nel Messico, ed in altri luoghi. Si fanno soggiornare le foglie, e gli stipiti delle dette piante in grandi recipienti, coperte di acqua. Avviene in esse una fermentazione particolare, con sviluppo d'idrogeno, ed anidride carbonica, la quale termina dopo 12—15 giorni; dopo questo tempo si fa scorrere il liquido giallo-bruno, ed agitandolo, e battendolo si mette in pieno contatto coll' aria. Ne risulta un liquido azzurro, e si deposita un precipitato dello stesso colore, l'indaco greggio. Disseccato è un corpo uniforme di colore azzurro oscuro, che dà una polvere dello stesso colore, e stropicciato prende uno splendore rossastro rameico. La sua parte principale che costituisce il 50—90 %, si è

L' indaco azzurro $C_{8}H_{5}NO$ che in piccolo si può ottenere sublimando l' indaco greggio, e forma squame cristalline color di porpora; i suoi vapori sono pure colorati; è insolubile nell' acqua, e nell' etere, ma è sciolto dagli acidi concentrati, sopratutto dall'acido solforico concentrato fumante, dando una soluzione azzurra (soluzione d'indaco) con formazione di acidi speciali.

L'indaco bianco $C_{16}H_{12}N_{2}O_{2}$ contiene circa H in più dell'indaco azzurro, e si ottiene da questo per mezzo delle sostanze riducenti (solfato di ferro più calce caustica, miscela di zucchero d' uva più spirito più soluzione di soda). È bianco, o bianco sporco, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcool, o nelle soluzioni alcaline. Le sue soluzioni, esposte all' aria assimilano rapidamente l'ossigeno, diventano azzurro, e depositano l'indaco azzurro puro, come polvere amorfa.

L'indaco è un mezzo colorante importante, che o si adopera in soluzione solforica, o come indaco bianco. Immerse le stoffe nella soluzione di quest' ultimo, e sciorinate all' aria, si colorano in modo duraturo perchè l' indaco azzurro, avendo origine dall' ossidazione, aderisce molto fortemente alle fibre.

L' indicano $C_{26}H_{34}NO_{17}$ è probabilmente quella materia, dalla cui scissione durante la fermentazione delle piante indigofore si origina l' indaco azzurro. Si ottenne realmente dal guado, per mezzo della ebollizione con alcool, come un corpo turchino chiaro, sciropposo, e di sapore nauseoso. Se si fa bollire lo indicano con acidi allungati, si scinde in indaco azzurro, ed in uno zucchero di sapore dolce, ma incapace a fermentare:



$$\underset{\text{indicano}}{C_{26}H_{34}NO_{17}} + 2H_{2}O = \underset{\text{indaco azzurro}}{C_{8}H_{5}NO} + 3(C_{6}H_{10}O_{6}).$$

L' indicano è pure elemento costante della orina umana, e perchè indipendente dalla nutrizione, deve considerarsi come prodotto dello scambio della materia. Lo si può preparare da ogni orina e da esso separare l'indaco. Nell' orina putrefatta comparisce l' indaco spesso come prodotto di decomposizione, ed allora si trova sulla superficie una pellicola azzurra,

in cui talvolta si notano degli aghi microscopici. Per provare l'indaco nell' orina si tratta questa coll' acetato di piombo, si filtra il deposito, e nel filtrato si versa ammoniaca. Quest' ultimo precipitato contiene l' indicano, e se si fa stare con un eccesso di acido muriatico concentrato, si separa l'indaco.

L' isatina $C^8H^5NO^2$ secondo la formola, è un prodotto di ossidazione dell'indaco azzurro e si ha da questo quando si tratta coll'acido nitrico, o coll'acido cromico. Cristallizza in bei prismi grandi di color rosso aurora. Distillata colla potassa, si trasforma iu anilina. L' isatina col cloro, e col bromo dà numerosi prodotti di sostituzione, e coll'ammoniaca dà combinazioni amidiformi.

Le altre materie coloranti azzurro sono:

Laccamuffa o *tornasole*. Si ottiene da' licheni, segnatamente dalla lecanora tartarea, e perchè il suo colore si altera cogli acidi, e coi corpi alcalini, forma un reagente di grande importanza pei chimici. La composizione ec. è ignota.

Legno azzurro, o *campeggio* proveniente dall'Hematoxylon compechianum, e serve pei colori azzurri e neri.

Materie coloranti rosse.

Robbia, la radice della Rubia tinctorum. Contiene un acido, detto rubieritrinico, che si scinde in zucchero ed alizarina $C^{10}H^6O^3.2H^2O$. Questa cogli alcali dà soluzioni color porpora. In tutte le radici di robbia ci ha pure una seconda materia colorante, la purpurina $C^9H^6O^3$.

Legno di fernambucco dalle specie Coesalpinia.

Santalo, dal pterocarpus santalinus. Contiene la santalina $C^{15}H^{14}O^5$.

Cartamo: i flori del cartamus tinctorius contengono cartamina $C^{14}H^{16}O^2$ ed un corpo giallo.

Oricello, Persio sono materiali coloranti di color porpora ottenuti dai licheni. La parte più importante è l'osceina $C^7H^7NO^3$.

Le materie coloranti gialle comprendono:

Il legno giallo dalla maclusa tinctoria, contiene la maclurina $C^{13}H^{10}O^6$.

La curcuma, le radici delle specie curcuma.

Il quercitrone, le cortecce macinate del quercus tinctoria ; contiene la quercitrina (vedi pag. 112).

Il Vau, erba della reseda luteola.

IX. Gruppo dei corpi albuminosi.

I così detti corpi albuminosi sono quelle sostanze composte le più complicate, ma per questo pure sono quelli che animano gli organismi, sono le sostanze fondamentali, indispensabili ad ogni organismo dal momento della sua origine come organo elementare, fino alla sua morte. Nella cellula di sviluppo, sia animale sia vegetale fin dal suo nascere la massa principale il protoplasma è costituito da un corpo albuminoso che forma il sostrato per la

struttura ulteriore. Negli organismi cresciuti, come in tutti i succhi parenchimatosi ci è albumina, e negli animali, sopratutto in quelli di elevato organamento, tutte le parti fondamentali solide dei tessuti sono corpi albuminosi. Questi corpi, vegetali ed animali procedono in parte paralleli, ma in fine provengono tutti dalle piante, nell' organismo delle quali essi si sviluppano, tenendo un processo inverso nell' animale, quantunque non facendo sempre gli stessi passaggi ; l' animale non può mai formare corpi albuminosi, ma può solo trasformar in altri quelli che si trovano negli alimenti. Negli animali son disfatti gli elementi fondamentali della molecola, che nei vegetali furono posti insieme ; in essi si scinderanno quelle semplici combinazioni come edotti, che servono di nuovo alla pianta come materiale da costruzione.

Tutti i corpi albuminosi contengono carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo, sono ora solubili, ora insolubili nell'acqua, non cristallizzano, riscaldandosi si scompongono collo sviluppo di un odore ingrato (di peli, o corna bruciate) e col residuo di un carbone contenente cenere.

La distinzione dei corpi albuminosi in particolare si fonda sulle diverse proporzioni di solubilità, sul diverso modo di comportarsi coll'acido acetico, colla soluzione del sale comune, che precipitano taluni dalle loro soluzioni ed altri che non lo sono, sulla ineguale solubilità nell' acido cloridrico allungato ec. Al contrario le differenze nella composizione elementare son molto piccole, così che per la maggior parte di essi non può stabilirsi ancora alcuna formola, anzi è tanto piccola la differenza tra le analisi dei due diversi corpi albuminosi che non si è creduto di dover accettare una formola differente per ciascuno di essi.

Queste danno i numeri:

per	C	52,7	fino a	54,5	0/0
»	H	6,9	»	7,3	»
»	O	20,9	»	23,5	»
»	N	15,4	»	16,5	»
»	S	0,8	»	1,6	»

Molti corpi albuminosi compariscono in due forme, in una sciolta, ed in un'altra insolubile; dalla prima si va alla seconda per lo più coll' influenza del riscaldamento, o di certi reagenti, specialmente degli acidi minerali. Il passaggio dicesi *coagulamento*. Donde ne viene, che coll'aggiunta di tali acidi sono precipitati dai liquidi nei quali perciò formano dei fiocchi bianchi, o bianco-gialli, dei coaguli, o delle pellicole. Oltre agli acidi minerali (acidi cloridrico, solforico, nitrico) i corpi albuminosi sciolti son pure coagulati:

1. Dall'acido tannico;
2. Dal cianuro ferro-potassico in soluzione acetica;
3. Dalla soluzione di sublimato;
4. Dall'acetato di piombo;
5. Dall' acido acetico sopratutto se nello stesso tempo vi si aggiunge una soluzione concentrata di un sale neutro;
6. Per lo più ancora dall'alcool assoluto.

Nello stato umido, mantenuti sopratutto a dolce temperatura, vanno in putrefazione, danno quei prodotti nauseosi che conosciamo dalla putrefazione delle caróġne e divengono il focolare dello sviluppo dei germi sospesi nell'aria. Nella ebullizione continuata con acido solforico allungato, compariscono la tirosina, la leucina, la glicocolla, e dalla condrina si ottiene pure lo zucchero. Il trattamento dei corpi albuminosi con acido solforico più manganese, od acido solforico più bicromato di potassa fornisce un ricco prodotto di corpi volatili di natura, e sostituzione svariatissima. Si osservarono in esso gli acidi grassi, dall'acido formico fino all'acido capronico, molti aldeidi di essi, dippiù l'acido prussico, il nitrilo propionico, l'acido benzoico ec.

Per provare la presenza delle materie albuminose specialmente nei liquidi, si fa uso di diversi metodi:

1. Se ne riscalda una parte fino alla ebullizione e vi si mette poi acido nitrico fino a forte reazione acida. Se vi rimane un precipitato, ci è nel liquido un corpo albuminoso; se all'aggiunta dell'acido nitrico scomparisce il precipitato prodotto dalla ebullizioue, questo non dipende dall'albumina, ma dai fosfati.
2. Si riscalda il saggio con acido nitrico forte pel quale esso prende il colore giallo intenso (acido xantoproteico) e diviene rosso cogli alcali.
3. Se vi si aggiunge un poco di acido acetico, poi una soluzione concentrata di solfato di soda, e si bolle, si avrà un precipitato fioccoso, quando vi sieno corpi albuminosi.
4. Una sensibile reazione di colore è quella che comparisce riscaldando una soluzione di nitrato acido di mercurio (reagente di Millon) contenente acido nitroso. Anche le soluzioni allungate di albuminati se ne colorano in rosso.

Per provare l'albumina nelle orine, lo che è di grande importanza per la diagnostica medica, si fa la ricerca ordinariamente col primo, o col terzo metodo; il saggio 4 si usa solo quando si congettura una quantità di albumina molto piccola.

Tutti i corpi albuminosi deviano il piano di polarizzazione a sinistra.

Il significato dei corpi albuminosi sta nella loro proprietà di essere il nutrimento il più importante per l'uomo, e per gli animali. Sono gli unici e soli, che formando tessuti divengono parte essenziale dell' organismo,

hanno perciò il nome di mezzi nutritivi istogenetici. I carnivori prendono i corpi albuminosi dagli altri animali, gli erbivori dalle piante, in conclusione adunque tutti provengono dai vegetali. Prescindendo dagli idrati carbonici, e dai grassi che hanno la loro funzione speciale come mezzi nutritivi, il valore nutritivo di una sostanza sarà valutato in ragione del contenuto di sostanze albuminose, perciò la carne, le uova, ed il latte occupano il primo posto.

I corpi albuminosi formano coi metalli combinazioni insolubili, e perciò sono usati negli avvelenamenti, col fare ingoiare grandi quantità di latte, o di albume d'uovo. Si pratica in tal modo negli avvelenamenti coi sali di mercurio, di argento, di zinco, di stagno e di rame.

Prospetto dei corpi albuminosi i più importanti provenienti

1. Dal regno animale	**2. Dal regno vegetale.**
Albumina sciolta.	Albumina vegetale.
1. del siero.	
2. delle uova.	
Albumina coagulata.	
Caseina.	Caseina vegetale, legumina.
Paralbumina.	
Sintonina.	
Fibrina.	Fibrina vegetale.
Miosina.	
Ematoglobulina.	

Albumina sciolta. Questa si trova nel bianco di uovo, nel siero del sangue, nel chilo, nella linfa nei trasudati patologici. Mentre che per lo più fu ritenuta per identica l'albumina di tutti questi diversi liquidi, oggi si suole distinguere l'albume dell'uovo da quello degli altri liquidi.

L'albumina del siero devia a sinistra la luce polarizzata più fortemente dell'albumina dell'uovo; dippiù questa è difficilmente solubile nell'acido cloridrico, ed è precipitata dall'etere. L'albumina del siero si scioglie in esso acido con più facilità, e non è coagulata dall'etere.

Essendo comuni la maggior parte delle proprietà noi possiamo descriverle insieme.

Per la preparazione dell'albumina sciolta si mescola il bianco d'uovo con acqua, si filtra, si mescola con acetato di piombo, si lava il precipitato, si scompone sotto acqua con acido carbonico, nel liquido filtrato dal carbonato di piombo, l'ultimo residuo di piombo si elimina con idrogeno solforato, finalmente si evapora ad una temperatura inferiore a 50°.

Oppure si può portare la soluzione filtrata dell' albume d' uovo, (o del siero del sangue) nel dializzatore, ed avviene una diffusione dei sali contro acqua distillata spesso cambiata.

Evaporata l'acqua di una soluzione albuminosa a bassa temperatura, si ottiene l' albumina come una massa giallastra, trasparente, friabile, avida d'acqua. Posta in questa, gonfia, e poi si scioglie in una soluzione che non è chiara perfettamente, ma è sempre un poco torbida opalina. Le soluzioni concentrate si coagulano, se si riscaldano a 60—61° C. Le soluzioni allungate hanno bisogno per coagulare di temperatura più elevata. Gli alcali impediscono il coagulamento : gli acidi minerali ad eccezione dell'acido fosforico fanno parimente coagulare l' albumina in forma di precipitato bianco fiocсoso ; l' acido nitrico in preferenza in soluzioni allungate produce questo precipitato. L'acido acetico, e gli altri acidi contenenti carbonio producono un coagulo solo quando vi si aggiungono contemporaneamente delle soluzioni concentrate di sali neutri. Lo stesso risultato si ottiene dall'alcool se è concentrato ; ma se è allungato, l' albumina si coagula pure, ma non si rende insolubile perchè si scioglie nell'acqua pura. Si sono annoverati più sopra gli altri mezzi coagulanti. Non si sa niente sulla natura dei coaguli prodotti da sali metallici, nè si sà se la modificazione solubile si trova nelle altre come combinazione col piombo.

Una combinazione colla potassa, albuminato di potassa si ottiene se si tratta l' albume d' uovo con soluzione di potassa concentrata. Anzi l'albumina trattata con eguale volume d'acqua diventa una gelatina trasparente dura. Diffusa nel dializzatore con acqua, passa l' eccesso di potassa caustica, e si ha una sostanza chiaramente solubile nell' acqua — *albuminato di potassa* — il quale però già contiene l' albumina insolubile, trattato poi coll' acido acetico, l'albumina precipita in fiocchi, ed in ammassi.

Trovandosi l' albumina anche nell' organismo, per lo più in liquidi a reazione alcalina è probabile che vi sia sciolta come albuminato di potassa o di soda.

L' albumina coagulata (insolubile) si ottiene da quella sciolta coi metodi svariatissimi sopra detti (ebullizione, miscela con acidi minerali ec.).

È bianca insolubile nell'acqua, si scioglie però negli alcali caustici, e queste soluzioni sono precipitate da ogni acido, anche dall'acido carbonico *.

* L'azione dell'acido borico allungato sull'albumina, concorda perfettamente con quella dell'acido solforico.

Si trovò la paralbumina nelle cisti ovariche, è molto simile all' albumina ed alla caseina, e si distingue sopratutto per la sua densità, e per essere filamentose le sue soluzioni.

Caseina, materia caseosa. Nel latte dei mammiferi è sciolta la combinazione alcalina di una materia albuminosa che ha la più grande somiglianza coll' albuminato di potassa preparabile artificialmente. Se nel latte si mettono gli acidi, come acido acetico, acido cloridrico ec. questa combinazione alcalina si scompone, ed il latte diviene denso gelatinoso per la separazione del corpo albuminoso di questo composto alcalino. Da tale scomposizione dipende lo spontaneo inacidire del latte quando l' acido lattico originantesi dallo zucchero di latte agisce sull'albuminato. Si può adunque coagulare il latte con acido acetico, per preparare la caseina, spremere il coagulo, lavarlo, e spogliarlo del grasso mediante l' etere. Ha comune con l' albumina insolubile la proprietà di esser coagulata da tutti gli acidi.

Secca è una massa dura inodore che contiene ancora un poco di cenere, gonfia nell' acqua, ma non vi si scioglie ; è fissata dal carbonato, e fosfato di soda, e forma con essi delle soluzioni che coll' evaporarsi non coagulano, ma, come il latte, si coprono alla superficie con una pellicola, la quale si forma di nuovo, rimossa la prima.

Gli acidi minerali allungati, e l'acido acetico sciolgono la caseina: i concentrati la precipitano dalla soluzione.

Una precipitazione della caseina degna di osservazione si è quella prodotta dal contatto del caglio di vitello, sopratutto a 50° fino a 60° C. Nel latte ordinario la precipitazione è immediata, in quello fatto alcalino comparisce dopo un tempo più lungo.

Latte, burro, formaggio. Il latte consiste in un liquido in cui sono sospesi i globuli adiposi avvolti in una sottile membrana. Il liquido (siero del latte) contiene sciolti i sali, specialmente i fosfati, lo zucchero di latte, l' albumina, e la caseina. I globuli per la loro massa danno al latte il colore bianco, hanno un involucro di caseina ed a temperatura ordinaria contengono un grasso molle — il burro. Se i globuli sono lacerati col batterli, il burro si riunisce in masse (preparazione del burro). Nel latte la caseina rappresenta l' alimento azotato, lo zucchero di latte, ed il grasso sono gli alimenti non azotati. La composizione varia secondo gli animali, l' età, il tempo della lattazione ecc. In 1000 parti di latte i numeri medii della composizione sono:

	Latte di donna	di vacca	di capra	d'asina
Acqua	889,08	857,05	863,58	910,24
Albumina . . .	39,24	54,04	46,59	20,18
Burro.	26,66	43,05	43,57	12,56
Zucchero di latte .	43,64	40,37	40,04	57,02
Sali	1,38	5,48	6,22	

La caseina si usa come alimento non solo nel latte, ma anche per se stessa, o col grasso. Succede così nel formaggio. Si fa inacidire il latte scremato, od inalterato, il coagulo, che perciò può esser diversamente grasso, si filtra attraverso un panno pel quale passa solo il siero, si spreme, si sala, e si mette nelle forme. In seguito le forme di formaggio si abbandonano a loro stesse in diverse condizioni, per lo più all'aria, in cui si svolgono processi particolari appena noti — Maturità del formaggio — il cui risultato si è la formazione di combinazioni ammoniacali, di certi acidi grassi, degli acidi valerianico, e caprinico ec. che gli danno l'odore ed il sapore speciale.

La *sintonina* è la parte essenziale delle fibre muscolari striate e lisce dell' organismo animale. Se dai muscoli lavati con acido cloridrico allungato si ricava l'estratto, si filtra e si neutralizza con un alcali, la sintonina si deposita in fiocchi bianchi. Si può ancora ottenere dall' albumina, e dalla fibrina se si scioglie nell'acido cloridrico concentrato, e si precipita con acqua.

È un precipitato fioccoso, gelatinoso, insolubile nell'acqua (distinzione dell' albumina) insolubile parimente nella soluzione allungata di sal comune (distinzione dalla miosina) insolubile infine nella soluzione allungata di fosfato acido di soda (distinzione dalla caseina) solubile però nell'acido cloridrico molto allungato (distinzione dalla fibrina).

Dicesi miosina una seconda materia albuminosa che sta nei muscoli, la quale si scioglie nella soluzioue allungata di sal comune, e sciolta nell'acido cloridrico allungato, si trasforma in sintonina.

Fibrina. Se si estraggono il sangue, il chilo, o la linfa dai vasi degli animali viventi, subiscono essi dopo brevissimo tempo una alterazione tutta propria ; si coagulano. Allora si ha nella parte superiore un sottile strato di liquido, e sotto una massa rappigliata a mo' di gelatina, la quale trattandosi di sangue è rossa pei globuli sanguigni che tiene imbrigliati, trattandosi di linfa è bianca. La formazione di questo grumo dipende dalla proprietà della fibrina di coagulare appena che è tolta dal contatto della interna parte dei vasi. Il sangue rimane liquido per un tempo più lungo nei vasi tagliati e ligati, o nel cuore. La coagulazione della fibrina (sciolta) sottratta all' influenza della parete vascolare vivente, è prodotta da uno elemento dei globuli sanguigni (sostanza fibroplastica) in modo che ci ha bisogno del concorso delle due sostanze onde separare la fibrina. Si ottiene questa sbattendo il sangue fresco di bue con una bacchetta di legno, o di vetro; si rappiglia la fibrina intorno ad essa in forma di fili lunghi, e di fiocchi. Posta in un panno, e lavata con acqua si scacciano i globuli, e la fibrina si mostra bianco giallastra, vischiosa, elastica, inodore, in-

solubile nell'acqua, e nell'alcool; è pure insolubile nell'acido cloridrico allungato e nella soluzione di cloruro di sodio, e perciò si distingue dalla caseina, dalla sintonina, dalla miosina. Non si può distinguere dall' albumina coagulata per nessuna reazione conosciula.

Fatta star la fibrina con un eccesso di acqua racchiusa in un vaso chiuso, si trasforma in parte in un corpo, che ha le identiche proprietà dell'albumina sciolta.

Ematoglobulina, od *ematocristallina*. La massa principale dei globuli rossi del sangue è formata da una materia albuminosa rossa, cristallizzabile, contenente ferro, dall'ematoglobulina. Può prepararsi dal sangue dei mammiferi, e degli uccelli i più svariati. Per esempio, si mischia il sangue di cane defibrinato con una eguale quantità di acqua, vi si aggiunge un poco d' alcool, e si fa stare ad una temperatura molto bassa a 0° o sotto 0°. Dopo 24 ore si trovano i cristalli separati. Si sciolgono nell'acqua, e son facilmente scomposti. Sono favorevoli alla loro formazione, temperatura bassa, reazione debolmente alcalina, e la presenza di altre materie albuminose. I cristalli di ematoglobulina ora sono di un rosso oscuro, ora di un rosso chiaro, sono per lo più microscopici, ma talvolta raggiungono la lunghezza di parecchie linee. Contengono acqua di cristallizzazione, la quale si elimina nel vuoto, in presenza dell' acido solforico, e si cambiano in una massa di color mattone. I cristalli sono di due diversi sistemi a seconda del sangue dell'animale.

Le soluzioni debolmente alcaline dei cristalli sono di un bel rosso sanguigno, contengono ossigeno assorbito, e nello stato molto allungato, se la luce scomposta da un prisma passa attraverso di esse, mostrano due strisce di assorbimento larghe, e separate fra D ed E. Se a questa soluzione di ematoglobulina vien sottratto l' ossigeno, coll' aggiunta di qualche goccia di corpo riduttore (come solfuro d'ammonio, tartrato di ossidulo di stagno sciolti nell' ammoniaca ec.) svanisce dalla soluzione il color rosso-chiaro, e nello spettro, si trova una sola striscia di assorbimento malamente limitata, e posta fra D ed E agitandosi con aria una soluzione ridotta divengono di nuovo visibili il colore arterioso, ed entrambe le strisce suddette. Nello stesso modo si comporta il sangue allungato, e ciò si deve attribuire all' ematoglobulina, ed alla presenza, od assenza di ossigeno in essa. Il sangue arterioso si comporta come la soluzione ossigenata di ematoglobulina ; il sangue degli animali morti per asfissia si comporta come la soluzione ridotta della stessa.

Se le soluzioni di ematoglobulina si riscaldano ad 80° ed anche di più, si scompongono cambiando colore, in una materia albuminosa che coagula pure, ed in ematina. Fanno lo stesso gli alcali, o gli acidi alla temperatura ordinaria. Il corpo non ancora si è

preparato puro a sufficienza per dimostrarne la composizione. Secondo la detta scomposizione deve riguardarsi come combinazione di una materia albuminosa colla materia colorante del sangue (ematina), la quantità di ferro che contiene ammonta a 0,42 %.

Poichè i cristalli di ematoglobulina si originano sempre quando la soluzione sanguigna si mette in contatto con ossigeno e con CO^2, si può pure mescolare con acqua una goccia di sangue sul porta oggetti del microscopio per dimostrarne la loro presenza in piccolo, si farà stare in contatto dell' aria, e quindi vi si espira sopra per mandarvi l'anidride carbonica.

L'*albumina vegetale* è contenuta nella maggior parte dei succhi delle piante, e si coagula, se questi si riscaldano fino alla ebullizione, in fiocchi e ammassi che spesso sono colorati in verde dalla clorofilla. La farina di frumento stemperata con acqua fredda dà albumina sciolta ed amido, che si può separare colla filtrazione. Concorda in tutte le proprietà coll'albumina animale.

Caseina vegetale, legumina. Si può ottenere una specie di albumina che ha la più grande somiglianza colla caseina dai legumi, dai fagioli, dalle lenti, dai piselli come pure dai nocciuoli di susine, di albicocche, dai semi di senapa, dalle avellane, dalle mandorle ec. Si schiacciano i detti frutti in modo da formare una poltiglia coll'acqua; si allunga, si fa stare e si precipita il liquido decantato e chiaro con acido acetico.

Le soluzioni son pure precipitate dal presame, e dall' alcool, e colla evaporazione sulla superficie si formano delle pellicole.

La legumina è l' elemento azotato delle leguminose, e degli altri frutti suddetti.

Fibrina vegetale. Stemperando la farina di frumento rinchiusa in un sacchetto di lino; l'albumina si scioglie, l'amido è portato via, e rimane il glutine, una massa giallo-bruna tenace filamentosa, elastica. Se questo si tratta coll'alcool, se ne scioglie una parte — Gliadina, ne rimane un' altra, e questa dicesi *fibrina vegetale*. Entrambe però sono probabilmente miscugli.

Pane. Per manifatturare il pane si mescola la farina coll' acqua fino a formare una pasta, e vi si mette il lievito, cioè pasta già fermentata, e rimasta dalla precedente panificazione. Si avvia una specie di fermentazione dai corpi albuminosi trasformati in parte in fermenti. Immediatamente l'amido si trasforma in destrina ed in zucchero d' uva, e questo si scinde come nella fermentazione alcoolica, in alcool, ed in anidride carbonica, dal quale nascono le numerose bolle della pasta, che danno al pane l' aspetto poroso, e spugnoso. Dopo questa fermentazione avvenuta in un luogo tiepido (il lievitare della pasta) vi si ammasserà ancora della farina, si abbandonerà ad una breve fermentazione, e finalmente s'infornerà.

La temperatura del forno di 200°—225° C. produce una diminuzione di peso, che può computarsi fino al 25 °/₀₀, rimanendo i prodotti della fermentazione, e l'acqua. La destrina si trasforma sulla superficie, dove il calore ha maggiore azione, in un corpo bruno simile al caramele — la crosta.

Materie affini ai corpi albuminosi.

Colla, glutine. Si ottiene da ogni tessuto connettivo, dai tendini, dalle ossa, dalle cartilagini, dalla spina dei pesci ec., facendo bollire queste sostanze coll'acqua. La colla secca è fragile come vetro, insapore, è insolubile nell'acqua fredda, ma si scioglie nell'acqua bollente, e raffreddandosi dà una gelatina dura. È insolubile nell'alcool e nell'etere. Si distingue dall' albumina, perchè essa non è precipitata nè dall' acido nitrico nè dal cianuro ferro-potassico in soluzione acetica, e similmente è precipitata poco dai sali di argento, di rame, di piombo ec. Viceversa una soluzione allungata di colla vien precipitata dall'acido tannico, e dalle soluzioni contenenti tannino. Trattata coi mezzi ossidanti dà corpi simili a quelli che dà l'albumina, bollita colla soluzione di potassa, o cogli acidi allungati di glicocolla.

La colla che si ottiene dalle cartilagini colla ebullizione, la condrina coincide completamente col glutine nelle proprietà esterne, si comporta però diversamente con certi reagenti. 1. È precipitata dall' acido acetico; 2. È precipitata pure dai sali di argento, di piombo e di mercurio.

Materia cornea. Cheratina dicesi la massa principale dei capelli, delle unghie, dell' epidermide, delle corna, delle penne. Essa si scioglie negli alcali, e trattate queste soluzioni cogli acidi, sviluppandosi idrogeno solforato danno un precipitato. Bollita nell'acqua non dà colla.

Chitina $C^9H^{15}NO^6$ forma la sostanza solida dello scheletro esterno degli insetti (astuccio delle ali) e dei crostacci, e secondo le circostanze dà zucchero come prodotto di scissione.

Fibroina, parte componente la seta.

Muco animale. Mucina è il prodotto delle membrane mucose e sinoviali; partecipa ai liquidi la proprietà filamentosa vischiosa. La sua soluzione non è precipitata dall'acido tannico (distinzione dal glutine, e dalla condrina) e col ferro-cianuro potassico nella soluzione cloridrica neppure precipita (distinzione dalle materie albuminose).

Peptoni. Gli ultimi prodotti della digestione che si formano dai corpi albuminosi per l' azione del succo gastrico, si dicon peptoni. Sono molto differenti dai corpi albuminosi, si sciolgono nell'acqua, e non sono precipitati nè dagli acidi, nè dagli alcali, nè colla ebullizione. L' alcool li precipita dalla loro soluzione acquosa come pure il sublimato, lo zucchero di saturno più ammoniaca. Si combinano cogli alcali, e colle terre, hanno quindi il carattere degli acidi deboli.

La loro presenza si limita al contenuto dello stomaco, e del tenue, donde sono assorbiti. Si possono pure preparare artificialmente, mettendo l'albumina nel succo gastrico allungato (vedi appresso) e facendovelo stare tanto tempo per quanto è necessario a sciogliersene la maggior parte.

La *pepsina* è il corpo del succo gastrico, che nella soluzione acida allungata può sciogliere le sostanze albuminose solide, o cambiarle in una forma sciolta assorbibile—peptoni—. Non è stata preparata ancora nello stato perfettamente puro; ma per la sua proprietà eminentemente caratteristica, di render solubili i corpi albuminosi, può scoprirsi e riconoscersi anche in minime quantità.

Per prepararla pura per quanto è possibile, si mette a profitto la sua proprietà di attaccarsi meccanicamente ai corpi fini solidi, trifosfato di calce, carbone animale e colesterina precipitata, agitando con essi una soluzione di pepsina, o segnatamente, producendovi dei depositi insolubili.

Si fa digerire la mucosa dello stomaco del porco preparata e ridotta in pezzi, con acido fosforico allungato a 38° fino a comparire una decomposizione; si decanta il liquido, e vi si mette altro acido fosforico fino al completo disfacimento dei pezzi della mucosa. Allora il liquido si precipita con acqua di calce; il trifosfato di calce polveroso si scioglie nell' acido cloridrico, si mischia attentamente con una soluzione alcoolica eterea di colesterina, e si agita continuamente. Si tratta la poltiglia bianca di colesterina precipitata con etere idrato, e quindi lo strato etereo superiore fissa la colesterina, mentre che lo strato inferiore acquoso contiene la pepsina trascinata dal trifosfato di calce, e dal precipitato di colesterina.

La soluzione di pepsina così ottenuta mostra la più forte azione digestiva, ma non ingiallisce coll'acido nitrico concentrato, non è precipitata dai sali di argento e di mercurio, e perciò non può considerarsi come corpo albuminoso. Se in una soluzione al millesimo di acido cloridrico si aggiunge un poco di quella di pepsina, si avrà un liquido in cui a vista si scoglie un fiocco di fibrina, od un pezzo di albumina coagulata. Un acido allungato senza pepsina produce solo un gonfiamento. Egli è adunque straordinariamente piccola la quantità di pepsina necessaria per la digestione. Una più grande quantità di acido, o la presenza di sali impedendo ai corpi albuminosi di gonfiarsi producono un ritardo od un impedimento alla digestione. Se il liquido bolle si aumenta il potere digestivo. La pepsina non è scomposta durante la digestione, si trova perciò nel succo muscolare e nell' orina ma in piccola quantità.

X. Prodotti di scomposizione delle materie albuminose nell' interno dell' organismo.

Fra i molti prodotti delle metamorfosi regressive animali, abbiamo già imparato a conoscerne taluni, e li abbiamo registrati nel sistema, per esempio l'urea, l'acido ippurico, la leucina, la glicocolla, l'indicàno. Altri

prodotti debbono occupare questo posto. Tutte le materie che si trovano nei tessuti, nei liquidi animali, e nelle secrezioni sono azotate, debbono contrasegnarsi come derivati dei corpi albuminosi, non essendo l'azoto in nessun'altra forma nel nutrimento animale. Diamo qui un piccolo prospetto delle più importanti di queste sostanze, includendovi pure quelle delle quali abbiamo già parlato, secondo gli organi e i liquidi, pei quali sono più caratteristici, non potendo fare una divisione chimica:

1. Nel cervello e nella midolla nervosa: Protagonio.
2. Nel liquido muscolare: Sarcina, Creatina.
3. Nell'orina, acido urico, creatinina, urea, acido ippurico (pag. 108) indicano (pag. 128) materia colorante dell'orina, e nei casi patologici, cistina.
4. Nella bile: acidi biliari, (acido glicocolico, e taurocolico) colesterina e materia colorante biliare (bilifeina, biliverdina, e bilifulvina).
5. Nel sangue; ematina (dall'ematocristallina).
6. Nel fegato, nella milza, nel pancreas, Leucina (pag. 58) butalanina (pag. 58) tirosina, xantina, guanina.

Protagonio $C^{116}H^{241}N^{4}PO^{22}$ forma un elemento sostanziale del cervello, della midolla; si trova nei globuli sanguigni, nella bile, e sembra che in piccola quantità abbia una diffusione generale.

Si stempera il cervello anemico nell'acqua, vi si versa l'etere, e si fa stare a 29°. Si filtra l'etere versatovi, se ne distilla una parte, il resto si raffredda a 10°, a questo grado il protagonio cristallizza, e si sottrae ad esso la colesterina che ci è aderente mediante l'etere.

È una massa di cristalli fini piccoli, microscopici, solubili nell'alcool caldo, solubili con più facilità nei grassi e nei carburi d'idrogeno. Con poca acqua si gonfia in una massa glutinosa opalina. Ad una temperatura inferiore a 100° si scompone.

Se si bolle coll'acqua di barite il protagonio si risolve in acido glicerino-fosforico, acido stearico ed in una base, la nevrina, (o colina) il cui sale di platino è $C^{5}H^{13}NO,HCl,PtCl^{2}$. Come prodotto di risoluzione si è addotto pure lo zucchero.

La *tirosina* $C^{9}H^{11}NO^{3}$ sta sempre in compagnia della leucina nella milza e nel pancreas del giovenco, negli stessi organi, e nel fegato nell'uomo, più abbondentemente nell'orina in certi casi di ammollimento epatico ed in talune altre malattie, nelle squame cutanee, nei prodotti della putrefazione dei corpi albuminosi, specialmente quando per lunga pezza son conservate parti cadaveriche in cattivo spirito allungato, finalmente nel formaggio vecchio.

Per la preparazione conviene la prolungata ebollizione di pezzi di corno con acido solforico allungato, e perciò si ha in compagnia della leucina.

Forma aghi fini microscopici setacei, che sono insipidi, inodo-

ri, fissi, e col riscaldarsi tramandano lo stesso odore dei capelli bruciati.

Si scioglie nell' acqua calda, ed è insolubile nell' alcool, e nell'etere. Si scioglie pure nell'ammoniaca, nella soluzione di carbonato di potassa e negli acidi concentrati, e diluiti.

Trattata coll' acido nitrico si trasforma in nitrotirosina $C^9H^{10}(NO^2)NO^3$. Riscaldata con 3 o 4 volte la sua quantità di acido solforico concentrato, si ha un acido unibasico, l' acido tirosinosolforico $C^9H^{11}(SO^2)NO^4$. Colla influenza della potassa caustica che si fonde si risolve in acido paraossibenzoico, ed in acido acetico.

Per scoprire le piccole quantità di tirosina si procede nel seguente modo: il saggio da provarsi si scioglie nell' acqua calda, si riscalda fino alla ebullizione col nitrato di mercurio e con una traccia di acido nitrico fumante; se ci è tirosina, si mostra un precipitato fioccoso rosso.

Acido urico $C^5H^4N^4O^3$.

L'acido urico per l'orina dei carnivori, degli uccelli, degli anfibii, e degli insetti è un prodotto caratteristico dello scambio materiale, e vi si trova come sale di ammonio, o di sodio. Nell' orina degli erbivori ce ne ha in poca copia. Sembra che nella gotta (Arthritis) la secrezione dell'acido urico sia diminuita, si trova perciò nel sangue e nei trasudati dei gottosi, e secondo le circostanze si deposita pure nello stato solido come sale nelle articolazioni che sono deformate (calcinacci).

Il miglior materiale per la preparazione dell'acido urico sono gli escrementi dei serpenti, che sono quasi bianchi, e consistono di urato di ammoniaca. Si sciolgono nella soluzione di soda, si filtrano, e si trattano con l'anidride carbonica. L'urato acido di soda si precipita, e si scompone coll'acido cloridrico bollente.

Materiali meno confacenti allo scopo sono il guano e l'orina. Questa, o le soluzioni di urati miste coll'acido cloridrico danno come precipitato l'acido urico.

Esso forma una polvere bianca come neve più o meno fina, cristallina, è inodore, ed insapore, si scioglie poco nell'acqua calda, e nella fredda, niente nell' alcool, e nell' etere. È sciolto dagli alcali caustici, e dai carbonati alcalini, come pure dall'acido solforico concentrato, dalla quale soluzione è precipitato dall'acqua in forma cristallina. Riscaldato si scompone, formandosi urea, acido cianurico, e cianuro d'ammonio.

I cristalli dell'acido urico sono sempre microscopici, divengono però più grandi, quando avviene la precipitazione cogli acidi da soluzioni attenuate (per es. orina dell'uomo) ed avviene lentamente. Come forma fondamentale questi cristalli sono in tavolette rom-

biche che prendono spesso la forma della cote arrotondandosi, come spesso succede, i due angoli ottusi; od hanno la figura di botte se sui due angoli acuti si formano delle facce. Precipitati da soluzioni pure sono bianchi come neve, precipitati dall' orina, o dal guano son sempre colorati da colori che vi sono aderenti, in massa son bruni, isolatamente veduti col microscopio son gialli.

Urati. L' acido urico è bibasico, e perciò forma due specie di sali (urati). Tutti son poco, o niente solubili nell' acqua ; quello che facilissimamente si scioglie è l' urato di litina. I sali acidi di ammonio $C^5H^3(NH^4)N^4O^3$ e di sodio $C^5H^3NaN^4O^3$ si contengono spesso nei sedimenti delle orine, e sono ora polverosi amorfi, ora formano semplici aghi fini riuniti a stelle, a sfere od a covoni. Si possono ancora preparare l'urato neutro, od acido di ammoniaca. L'acido urico fra le altre cose è precipitato dagli acidi, anche dall'acido acetico.

Le seguenti reazioni fanno conoscere la presenza dell'acido urico:

1. Il saggio della muresside. Si evapora un poco della sostanza da saggiarsi con qualche goccia di acido nitrico in una capsula di porcellana, e vi si aggiunge un po' di ammoniaca. Se ci è acido urico comparisce una magnifica macchia rossa (purpurato acido d'ammoniaca).

2. Una soluzione di acido urico fatta nella soda genera una macchia nera quando vi si immerge una carta imbevuta di nitrato d'argento (per riduzione dell'argento).

3. La ricerca microscopica della forma cristallina.

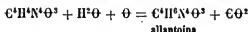
Per determinare quantitativamente l'acido urico nell'orina se ne mischia una quantità misurata con acido cloridrico concentrato, si fa riposare il tutto per 24 ore; dopo di che si raccolgono su di un filtro e si pesano i cristalletti depositati sulle pareti e nel fondo del vaso.

Quantità fisiologica. L'acido urico nell' urina dell'uomo, nella quantità giornaliera, ammonta a circa grammi 0,5 ma non è costante, come non è costante l'urea, crescendo col mangiar carne in abbondanza, e nelle malattie acute; diminuendo colla alimentazione vegetale. Se la quantità degli urati aumenta, questi col raffreddamento dell' urina si depositano, e formano un sedimento che si dà a conoscere con facilità colla prova della murexide, e si distingue dai fosfati, perchè nel primo caso l'urina è acida, nel secondo la reazione è alcalina. Se gli urati cristallizzano nella vescica attorno ad un nucleo di muco, ad un corpo estraneo ec., si formano le pietre a base di urati, che sono molto dure, bianche o giallastre nella faccia segata.

Prodotti di decomposizione dell' acido urico.

L' acido urico è attaccato vivamente dall' acido nitrico, colla formazione di una serie di corpi che per parte loro formano nuove sostanze fissando acqua (cimentati cogli alcali) per riduzione mediante l' idrogeno. Le reazioni sono espresse colle seguenti proporzioni:

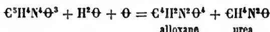
1. Trattato l'acido urico col perossido di piombo dà Allantoina:



$$C^4H^4N^4\Theta^3 + H^2\Theta + \Theta = C^4H^6N^4\Theta^3 + C\Theta^2$$

allantoina

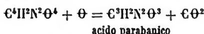
2. Trattato dall'acido nitrico freddo dà alloxane, ed urea:



$$C^5H^4N^4\Theta^3 + H^2\Theta + \Theta = C^4H^2N^2\Theta^4 + CH^4N^2\Theta$$

alloxane — urea

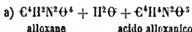
3. L'alloxane ossidata ulteriormente dà acido parabanico:



$$C^4H^2N^2\Theta^4 + \Theta = C^3H^2N^2\Theta^3 + C\Theta^2$$

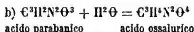
acido parabanico

4. Sotto l'influenza degli alcali, l'alloxane e l'acido parabanico fissano $H^2\Theta$ e danno due acidi:



a) $C^4H^2N^2\Theta^4 + H^2\Theta + C^4H^4N^2\Theta^5$

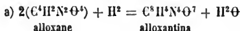
alloxane — acido alloxanico



b) $C^3H^2N^2\Theta^3 + H^2\Theta = C^3H^4N^2\Theta^4$

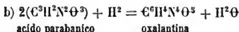
acido parabanico — acido ossalurico

5. Dall'alloxane, e dall'acido parabanico si hanno per riduzione:



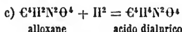
a) $2(C^4H^2N^2\Theta^4) + H^2 = C^8H^4N^4\Theta^7 + H^2\Theta$

alloxane — alloxantina



b) $2(C^3H^2N^2\Theta^3) + H^2 = C^6H^4N^4\Theta^5 + H^2\Theta$

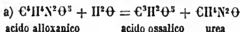
acido parabanico — oxalantina



c) $C^4H^2N^2\Theta^4 + H^2 = C^4H^4N^2\Theta^4$

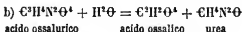
alloxane — acido dialurico

6. Bolliti cogli alcali gli acidi alloxanico ed ossalurico danno:



a) $C^4H^4N^2\Theta^5 + H^2\Theta = C^2H^2\Theta^4 + CH^4N^2\Theta$

acido alloxanico — acido ossalico — urea



b) $C^3H^4N^2\Theta^4 + H^2\Theta = C^2H^2\Theta^4 + CH^4N^2\Theta$

acido ossalurico — acido ossalico — urea

Altri derivati sono:

		Acido violurico	$C^4H^3N^3\Theta^4$
Acido allanturico	$C^3H^4N^2\Theta^2$	» dilituricо	$C^4H^3N^3\Theta^5.3H^2\Theta$
» barbiturico	$C^4H^4N^2\Theta^2$	Violantina	$C^8H^6N^6\Theta^9.4H^2\Theta$
» idurilico	$C^8H^6N^4\Theta^6$	Acido dibarbiturico	$C^8H^6N^4\Theta^5.H^2\Theta$.

La Murexide $C^8H^4(NH^4)N^5O^6$ la cui origine è stata già ricordata, è il sale acido di ammonio formato dall'acido purpurico. Preparata in più grande quantità, forma delle tavole, o delle colonne che a luce riflessa sono di un bel verde, a luce diretta sono rosse.

L'allantoina si contiene nel liquido allantoideo del bue, e nell'orina dei neonati, e dei vitelli.

Creatina $C^4H^9N^3O^2$. Si contiene in preferenza nel succo dei muscoli. Se ne trovano pure delle piccole quantità nei trasudati ec., ma non ce ne ha nell'orina.

Il liquido muscolare premuto mediante l'acqua vien spogliato dell'albumina, si mescola con acetato di piombo, il filtrato si spoglia del piombo, e si evapora.

Forma prismi incolori con H^2O. A 100° perdono l'acqua di cristallizzazione, e divengono bianco-opachi. Insolubili nell'alcool, e nell'etere, solubili nell'acqua. Bollita con questa la creatina si trasforma in creatinina. L'acqua di barite talvolta la scompone in sarcosina $C^3H^7NO^2$ ed urea.

Creatinina $C^4H^7N^3O$ contiene circa H^2O in meno della creatina, dalla quale si ottiene molto facilmente facendola bollire con acido cloridrico allungato. Si contiene regolarmente nell'urina umana, e come sembra, nella quantità non molto oscillante di un grammo per giorno.

Per prepararla dall'orina, o per rinvenirla, si eliminano prima da questa i fosfati, poi si evapora, si mescola con alcool, e si fa soggiornare, si filtra, e si mescola con una soluzione neutra alcoolica di cloruro di zinco. Dopo 3 o 4 giorni tutta la creatinina si deposita come cloruro di creatinina e di zinco in stelle, od agglomerazione di aghi.

La creatinina forma cristalli incolori splendenti, che si sciolgono nell'acqua fredda, ma sono più solubili nella calda, ed hanno forte reazione alcalina. In generale si comporta come una base, scaccia persino l'ammoniaca dalle sue combinazioni e forma sali cristallizzabili, per es. cloridrato di creatinina $C^4H^7N^3O.HCl$. La combinazione caratteristica si è il sudetto cloruro doppio $2(C^4H^7N^3O)ZnCl^2$, che si ottiene sempre quando si tratta di aver la creatinina. Bollendo coll'ossido idrato di piombo si ottiene insieme col cloruro di piombo ed ossido di zinco la creatinina pura.

Sarcina (ipoxantina) $C^5H^4N^4O$. Si contiene sempre in piccola quantità nella carne muscolare, nella milza, nel fegato e nel miocardio.

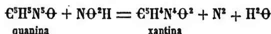
Per prepararla si fa uso del liquido della carne, dal quale si è cristallizzata la creatina; aggiungendovi l'acetato di rame si ottiene un precipitato di sarcina, ossido di rame, che si scompone coll'idrogeno solforato.

Cristallizza in aghi fini microscopici, difficilmente solubili nell' acqua, facilmente solubili nelle soluzioni alcaline, e negli acidi allungati. Dà combinazioni cogli acidi, e cogli ossidi metallici.

Guanina $C^5H^5N^5O$. Fu scoperta nel guano, e fu dimostrata nel fegato e nel pancreas, negli escrementi del ragno crocifero, e nelle scaglie del pesce argentino.

Si bolle il guano con latte di calce allungato, il liquido filtrato si satura con acido acetico, e così si precipitano la guanina, e l'acido urico, che si possono separare.

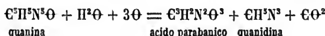
È una polvere amorfa bianca insolubile nell'acqua, nell'alcool, e nell'etere: si scioglie nella soluzione di potassa, e di soda, come pure negli acidi, e colle basi, cogli acidi e coi sali dà combinazioni cristallizzabili. Il cloridrato di guanina forma grandi aghi. Agendo l'acido nitrico sulla guanina si ha la xantina e azoto:



$$C^5H^5N^5O + NO^2H = C^5H^4N^4O^2 + N^2 + H^2O$$

guanina — xantina

Cimentata coll'acido cloridrico più clorato di potassa forma parimente una nuova base, la guanidina:



$$C^5H^5N^5O + H^2O + 3O = C^3H^2N^2O^3 + CH^5N^3 + CO^2$$

guanina — acido parabanico — guanidina

Xantina $C^5H^4N^4O^2$. Fu scoperta da prima in un calcolo orinario, e dopo, in diversi organi — nei muscoli, nel pancreas, nel fegato, nella milza, nel timo, nel cervello, nell'orina — ma in piccola quantità. La formazione artificiale dalla guanina sopra detta può servire per la preparazione della xantina.

È una polvere bianca, pochissimo solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, e nell'etere. Si scioglie nell'ammoniaca, e colla evaporazione se ne separa in piccole laminette. È fissata pure dagli acidi formando sali.

Se si fa evaporare una piccola quantità di xantina con acido nitrico concentrato, rimane una macchia gialla, che si colora in rosso colla soluzione di soda, e diventa rosso-porpora col riscaldamento. Questa reazione è comune alla xantina ed alla guanina.

Cistina $C^3H^7NSO^2$. È un raro elemento dei calcoli, e dei sedimenti orinarii, nei quali si trova quasi pura.

Per ottenere la cistina dal calcolo, si scioglie questo nell'ammoniaca, e la soluzione si fa evaporare. Essa si precipita in belle tavole incolori esagonali.

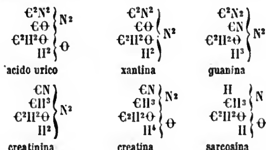
È insolubile nell' acqua, nell' alcool, e nell' etere, è fissata dall' ammoniaca e dalle soluzioni alcaline, bollendola però con queste si scompone sviluppando ammoniaca, ed idrogeno solforato. Cogli acidi forma combinazioni cristallizzabili.

Per dimostrare la cistina servono:
1. La sua solubilità nell'ammoniaca;
2. La sua forma cristallina;
3. Il contenere solfo, che facilmente si riconosce, mettendo a riscaldare una piccola quantità di cistina con un paio di gocce di soluzione di soda su di una lamina d'argento; rimane su questa una macchia nera, o bruna di argento solforato.

Osservazioni sulla costituzione dell' acido urico e dei corpi affini.

Lo studio che comprende i prodotti di scomposizione dell'acido urico e delle combinazioni basiche di amide or ora descritte del corpo animale, ci fornisce la possibilità di tracciare formole razionali sufficientemente sicure. Son tutte derivate dalla molecola ammoniaca duplice o triplice; i radicali che in certe scomposizioni di questi corpi amidici compariscono in combinazioni più semplici come anidride carbonica, urea, acido ossalico ec. o che si presentano come metilo e glicolilo nella formazione della sarcosina, mostrano a sufficienza che son quelli, che noi abbiamo ammessi in questi amidi complicati. Egli è chiaro, che non possiamo incorporare nelle nostre serie amidi di tal fatta ad onta della loro costituzione conosciuta, essendo in questi, supposti molti radicali metilo, carbonilo, cianogeno, ossalilo e glicolilo.

Mettiamo insieme le formole razionali degli amidi composti ricordati nel modo seguente:



Sarebbero costituite in un modo affatto simile e quindi sarebbero con ragione da mettersi in questo luogo, i prodotti vegetali già descritti; Caffeina e Teobromina.

Ematina, materia colorante del sangue $C^{48}H^{51}FeN^{6}O^{9}$. L'ematina come prodotto di disunione dell'emoglobina l'abbiamo già im-

parata a conoscere. Nell' organismo normale non ci ha mai come tale, ma si trova negli stravasi sanguigni antichi, negli intestini (dopo le emorragie intestinali) ed allora ha avuto origine per scomposizione dell'emoglobina.

Si conosce nello stato amorfo e si può avere pure un preparato di ematina cristallizzato (cristalli di emina).

Si usano parecchi metodi per preparare la materia colorante pura. Per esemplo; triturando il coagulo sanguigno disseccato e polverato con $1/_5$ di carbonato puro di potassa, e versandovi sopra l'alcool a circa 93 $^0/_0$ mantenendolo a 40—45°. La soluzione filtrata di un colore oscuro di granato, nella quale è sciolta la materia colorante del sangue mercè un poco di alcali, si allunga con acqua, vi si aggiunge acido acetico fino a debole reazione acida; a questo punto si precipitano dei flocchi bruni — Ematina amorfa — Il precipitato disseccato, e messo in digestione con acido acetico e con sale di cucina a 60° fornisce una massa di piccoli cristalli di emina, che si depositano al fondo, neri e di un azzurro spiccante.

La ematina amorfa, ed i cristalli di emina non sono identici tra loro ; questi sogliono essere cloridrato di ematina. Quella amorfa è solubile nella soluzione alcoolica di acido solforico o di acido cloridrico, o di ammoniaca. In questi liquidi si debbono ammettere da una parte combinazioni con acidi, dall' altra con alcali. Le soluzioni alcooliche alcaline di ematina mostrano dicroismo, cioè vedute in strati spessi sono rossi, in sottili colore verde oliva. I cristalli di emina sono foglietle microscopiche, nere in massa, di uno splendore metallico se sono sospese in un liquido e se stanno alla luce solare diretta. Sono un poco solubili negli acidi cloridrico ed acetico concentrati. L'acido solforico concentrato, e le soluzioni alcaline li fissano, ma li scompongono.

L' ematina, e l' emina si carbonizzano ad elevata temperatura e bruciato il carbone lasciano per residuo l' ossido di ferro puro la cui quantità ammonta nei cristalli a 10,4 $^0/_0$. Le proprietà marcate della materia colorante del sangue forniscono mezzi molto completi per trovare le più piccole quantità di sangue nelle ricerche legali.

Il sangue disseccatosi per lo più sul legno, sul metallo, o sugli abiti non fa più riconoscere alcun globulo sanguigno. Per poter avere colla stessa porzione molto sangue da saggiarsi per quanto è possibile, si procede nel modo seguente:

1. La macchia raschiata dal legno ec. od il pezzetto di stoffa tagliato si digerisce con acqua in un vetro d'orologio. Il liquido bruno, rosso, o verdastro, si farà evaporare e si metterà col vetro d'orologio innanzi allo spettro, in cui si vedranno le linee di assorbimento caratteristiche della emoglobina.

2. Questo saggio col vetro d'orologio si riscalda su di una fiamma con

un piccolo acino di sal comune e qualche goccia di acido acetico, e quindi si fa evaporare. Se ci è sangue, col microscopio si veggono i cristalli di emina.

3. Si sciolgono questi cristalli nell' ammoniaca si evapora il liquido, si arroventa, si sciolgono le ceneri nell' acido muriatico, e si fa la reazione del ferro.

Se l' emoglobina del sangue si è già decomposta, e se ci ha t' ematina amorfa, si scioglie questa in una goccia di soluzione di soda, si filtra e si cerca il ferro come nel 3.

Parti componenti la bile.

La bile, la materia segregata dal fegato che si raccoglie nella cistifellea è un liquido spesso bruno, giallo dorato, o verde, molto amaro per lo più alcalino, e di odore speciale. Contiene oltre il muco segregato dalla mucosa della cistifellea, i sali di soda, gli acidi glicocolico, e taurocolico, la colesterina, una base, la colina, tre materie coloranti, e parti componenti minerali.

Questo mescuglio ridotto a piccolo volume colla evaporazione a bagnomaria (estratto della bile, fel inspissatum) danno solo 1,8 % nel coniglio; 12 % in circa nel porco, 13 % nel giovenco, 17 fino a 18 % nell'uomo.

Se la soluzione alcoolica dell' estratto di bile si scolora con carbone animale, e si mescola con molto etere, i sali di entrambi gli acidi biliari si separano come masse cristalline tenaci leggiere lucide come seta — bile cristallizzata.

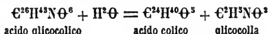
Acido glicocolico $\text{C}^{26}\text{H}^{43}\text{N}\text{O}^{6}$. Il sale di soda di quest'acido forma la parte principale della così detta bile cristallizzata. Si trova in preferenza nella bile dei giovenchi, in piccola quantità nella bile dell' uomo, e sembra mancare nei carnivori. L' urina bruna fresca dell'itterico ne contiene per lo più delle tracce.

Preparazione. La suddetta bile cristallizzata si scioglie in un poco di acqua e vi si aggiunge acido solforico allungato fino ad intorbidamento permanente. Dopo 12 ore si getta su di un filtro il precipitato abbondante splendente, divenuto cristallino, si spreme fra la carta, e si ricristallizza mediante l'alcool.

Forma aghi, o fogliette fini, lucenti, alquanto solubili nell' acqua, facilmente solubili nell'alcool, ed appena solubili nell'etere. La soluzione alcoolica s'intorbida coll'aggiunta dell'acqua; ma l'intorbidamento dopo qualche tempo si deposita al fondo in forma di fogliette splendenti. La soluzione ha sapore dolce amaro, scompone i carbonati, ed è precipitata solo dopo la neutralizzazione coll' acetato di piombo, e coi sali di argento e di mercurio. Fra i sali le combinazioni colla potassa e colla soda sono cristalline e solubili nell'acqua, e nell'alcool, ma non nell'etere.

La scomposizione la più importante che soffre l' acido glicoco-

lico si è quella che avviene quando si bolle con acidi allungati o con soluzioni alcaline, scomponendosi mentre che fissa l'acqua, in acido colico, più glicocolla (pag. 57).



$$C^{26}H^{43}NO^{6} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{5}NO^{2}$$

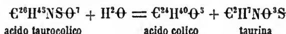
acido glicocolico — acido colico — glicocolla

Questo fatto adunque è analogo a quello che abbiamo visto nella decomposizione dell'acido ippurico; qui invece dell'acido benzoico comparisce l'acido colico.

Acido taurocolico $C^{26}H^{45}NSO^{7}$. Si trova in piccola quantità nella bile del bue; in quantità più grande nella bile dei pesci, dei serpenti ed in quella dell'uomo. Nella bile del cane ci ha solamente l'acido taurocolico, e non il glicocolico.

Si prepara in più abbondanza dalla bile del cane. Colla bile del bue che facilmente si può avere in grandi quantità, si procede nel modo seguente. Vi si aggiunge lo zucchero di Saturno, fino a che si ottiene un precipitato dal quale si può ricavare l'acido glicocolico. Al filtrato si mescola l'acetato di piombo fino a che il precipitato incomincia a divenire bianco, molle come empiastro. Scomponendosi questo con idrogeno solforato vien separato l'acido taurocolico.

È una massa fragile, screpolata come sciroppo, o come gomma, la quale massa non cristallizza; è solubile nell'acqua e nell'alcool. Il sale di soda è una parte componente della bile cristallizzata, e forma aghi fini. Anche la combinazione colla barite è solubile. Solo l'acetato di piombo precipita l'acido dalla soluzione. Bollita coll'acqua di barite, si risolve:



$$C^{26}H^{45}NSO^{7} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{7}NO^{3}S$$

acido taurocolico — acido colico — taurina

in taurina, e nello stesso acido, l'acido colico, il quale pure è un prodotto di scissione dell'acido glicocolico.

Entrambi gli acidi biliari, ed anche gli altri ricordati sono contrasegnati da una reazione bella, ed oltremodo sensibile. Se essi, od i loro sali in soluzione son misti con $\frac{2}{3}$ del volume di acido solforico concentrato ed essendo questo ancora caldo vi si mischia pure un paio di gocce di soluzione allungata di zucchero di canna, il liquido prende un color violetto porpureo, anche se la quantità degli acidi biliari sia piccolissima. Per determinare l'acido taurocolico, dopo la decomposizione al rosso col carbonato e nitrato alcalino, si determinerà l'acido solforico del solfato ottenuto per la calcinazione precedente, e la quantità di quest'acido solforico indica la quantità dell'acido taurocolico esistente nella bile.

Il prodotto di scissione di entrambi gli acidi, gli acidi colici, cristallizza dalla soluzione alcoolica in cristalli friabili trasparenti, e dà pure la reazione suddetta. Riscaldato a 300° si trasforma in dislisina $C^{24}H^{36}O^{3}$.

L'acido glicocolico, $C^{26}H^{43}NO^{5}$ e l'acido taurocolico ($C^{27}H^{45}NSO^{6}$?) sono gli elementi corrispondenti della bile del porco; l'acido litofellico $C^{20}H^{36}O^{4}$ si contiene nei così detti Bezoari (calcoli gastrici dei ruminanti).



Taurina $C^{2}H^{7}NSO^{3} = \left.\begin{matrix}H\\C^{2}H^{4}\end{matrix}\right\}O \; \left.\begin{matrix}SO^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}N$

Fu scoperta come prodotto di risoluzione dell'acido taurocolico più tardi si dimostrò pure isolata nei pesci (plagiostomi) e nei molluschi, nel liquido muscolare, e nel parenchima polmonare. Si può parimente preparare in un modo sintetico, e questa preparazione dà una completa spiegazione della sua costituzione.

Se si mette nello spirito, o nell'etere raffreddato l'anidride solforica, se poi si allunga con acqua e si bolle, fra gli altri prodotti si ottiene un acido, l'acido isetionico $C^{2}H^{6}SO^{4}$, nel quale si possono ammettere i radicali etilene e solforilo. Il sale di ammonio di esso riscaldato a 210—220° si disidrata, e dà per risultato la taurina. Questa adunque deve considerarsi come l' amide dell' acido isetionico, e conviene ad essa la formola tipica suddetta.

Si ottiene la taurina dalla bile del bue, se si bolle questa con forte acido cloridrico; si rimuove la resina che se ne separa (dislisina ec.) e i cristalli di taurina che si ottengono dall' evaporazione, e dal raffreddamento si separano meccanicamente dal cloruro di sodio.

Forma cristalli grandi a mo' di colonne, trasparenti, levigati splendenti, abbastanza solubili nell' acqua, insolubili nell' alcool assoluto. Esso ha reazione neutra e non forma combinazioni. Coll'influenza dell' acido nitroso si trasforma in acido isetionico, e si sviluppa azoto.

Colesterina $C^{26}H^{44}O = \left.\begin{matrix}C^{26}H^{43}\\H\end{matrix}\right\}O$. La colesterina è un corpo che fu trovato nella bile, e vi si trova regolarmente in tutti gli animali. Ma la contengono sopratutto i calcoli biliari, e spesso in tanta copia che compariscono nella rottura bianchi e cristallini esfoliati. Il sangue ne contiene un poco come pure il liquido dell' idrocele, delle cisti ovariche, nelle cisti smegmatiche della cute ecc. In maggior copia trovasi nel cervello e nella midolla. Non è senza interesse significante la presenza della colesterina, ritenuta già per un prodotto assolutamente animale, nei fagioli, nei piselli, nei semi, e negli olii grassi, nelle giovani piante ecc.

Preparazione. Si riducono in frantumi i calcoli biliari, si bollono con alcool caldo, e si filtrano a caldo (negli imbuti a bagnomaria). I pigmenti dei calcoli rimangono sul filtro, ed il liquido che si raffredda si rappiglia in una massa di fogliette cristalline sottili, splendenti, soffici.

La colesterina cristallizzata dall'alcool, dall'alcool etereo, e coll'alcool benzilico forma delle tavole grandi, rombiche, diafane, untuose al tatto con $H^2\Theta$. Si fonde a 145° è insolubile nell'acqua negli acidi e negli alcali.

Secondo il carattere chimico la colesterina è un alcool, del quale però non se ne conoscono gli omologhi (forse l'alcool cinnamico $C^9H^{10}\Theta$). Questa natura alcoolica risulta:

1. Dalla esistenza di un clorido, cloruro di colesterina $\left.\begin{matrix}C^{26}H^{43}\\Cl\end{matrix}\right\}$;

2. Dalla formazione di eteri composti che nascono riscaldando la colesterina con gli acidi in tubi ermeticamente chiusi. Per esempio etere benzoico colesterinico $\left.\begin{matrix}C^7H^5\Theta\\C^{26}H^{43}\end{matrix}\right\}\Theta$.

La colesterina si riconosce nelle minime quantità:

1. Le punte degli angoli laterali delle tavole sono 79° 30′ od 87° 30′.
2. Diviene rossa coll'acido solforico concentrato.
3. Evaporata una piccola quantità con una goccia di acido nitrico concentrato in una piccola capsula, lascia una macchia giallo-bruna, che diviene rossa coll'ammoniaca.
4. Evaporatane a secchezza una traccia con una goccia di un misto di molto acido cloridrico con un poco di clorido di ferro, si ha una colorazione violetta.

Delle decomposizioni della colesterina se ne conosce ciò che segue: trattata cogli acidi solforico, o fosforico concentrati, la colesterina dà molti carburi d'idrogeno isomeri: Colesteriline (vedi pag. 53).

Trattata lungamente con acido nitrico caldo concentrato, dà acido acetico, (e probabilmente ancora acidi grassi volatili) come pure dà un acido nuovo, l'acido colesterinico $C^8H^{10}\Theta^5$.

Materie coloranti della bile.

Il diverso colorito della bile dipende dalla diversa quantità della biliverdina verde, o della colepirrina colore arancio. A questa si unisce pure una materia colorante bruno-oscura,(la bilifuscina). La bile dell'uomo oscilla fra il color chiaro ed il color bruno-oscuro, quella del porco fra il giallo oscuro fino all' arancio, quella del bue è di color verde oscuro.

La più interessante perchè cristallizzabile, fra queste materie coloranti è la colepirrina (bilifeina, bilirubina) $C^{16}H^{18}N^2\Theta^3$ che si trova in ogni bile gialla, o bruna ed in certi calcoli biliari non molto frequenti, fragili di varii colori fino al bruno castagna.

Per la preparazione si agita per molto tempo la bile umana con cloroformio, e si separa cogli imbuti a robinetto lo strato inferiore pregno di cloroformio giallo dorato variante fino al rosso arancio. Oppure si bollono con alcool i calcoli biliari, per rimuoverne la colesterina che contengono,

si digerisce con un poco di acido acetico, si lava, e questa massa si fa stare sul cloroformio, agitandola per due o tre giorni. In entrambi i casi si distilla il cloroformio; nel residuo si mette un eccesso di alcool e si filtra. Rimane allora sul filtro la colepirrina.

La colepirrina così preparata rappresenta una polvere cristallina di un rosso mattone, insolubile nell'acqua e nelle soluzioni saline, solubile nel cloroformio, nel solfido carbonico e nella benzina. L'ammoniaca la fissa pure, e ne può esser precipitata dagli acidi. Si scioglie nella soluzione di potassa e di soda formando un liquido rosso, che si altera stando a contatto dell'aria. Riscaldata si scompone, tramandando vapori di odore ingrato. La soluzione ammoniacale, col cloruro di calcio dà un precipitato bruno fioccoso di una combinazione di calcio. Sembra che in una forma simile si contenga la colepirrina nei calcoli. La soluzione nella bile è in virtù di un poco di alcali.

Biliverdina $C^{16}H^{18}N^{2}O^{4}$. Si contiene nella bile verde, nel vomito verde e si può preparare dalla colepirrina cristallina.

Si scioglie la colepirrina in un'allungata soluzione di soda, e si fa stare all'aria in vasi piani. Il color rosso del liquido passa a bruno sporco, e dopo qualche giorno, fissando ossigeno si muta in verde bruno. Saturata coll' acido cloridrico forma un precipitato fioccoso di un bel verde, il quale si lava, si scioglie nell'alcool, si precipita coll'acqua, e finalmente si lava con acqua e con etere.

È un corpo amorfo di color verde nero, insolubile nell' acqua, facilmente solubile nell'alcool in un color verde puro. La soluzione verde diviene verde bruna coll'ammoniaca.

Reazioni. Tutte due le materie coloranti della bile sono caratterizzate da una reazione comune estremamente sensibile. Se la loro soluzione negli alcali o nello spirito si mescola con qualche goccia di acido nitrico, e con cura vi si lascia scorrere l' acido solforico concentrato, in modo che senza mischiarsi formi nel vase lo strato inferiore, dalla superficie di contatto di entrambi si vede una serie di colori che da sopra in sotto si seguono dal verde all'azzurro, al violetto, al rosso ed al giallo.

Questi corpi diversamente colorati rappresentano i prodotti di ossidazione della colepirrina, il primo dei quali è la biliverdina. Si può isolare coll'aggiungervi a poco a poco una soluzione allungate di bromo, d'onde si ottiene gradatamente un liquido verde, quindi azzurro, e ad ulteriore azione del bromo, rosso e giallo.

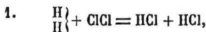
La bilifulvina (o bilifuscina) è la materia colorante della bile la meno conosciuta. Essa non dà più la suddetta reazione dei colori.

APPENDICE

RADICALI COMPOSTI.

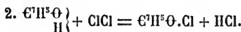
Siccome le combinazioni chimiche sono in relazione colla diversa tensione elettrica reciproca, così l'elemento che nella combinazione è positivo si è detto *comburente*, ed il negativo il *radicale*. La parola radicale, o radicale semplice si usa appena per certi elementi, si dà in generale alla espressione *radicale composto* un concetto più determinato. Con essa cioè s'intende un gruppo di due, o più elementi uniti secondo i pesi chimici del miscuglio, s'intende quindi una combinazione chimica, che non si isola per se stessa, ma esiste quasi in un'altra combinazione, sostituendo in questa una determinata quantità d' idrogeno : s' *intende un gruppo di elementi che fa le veci di un solo elemento*. Ora come possono reciprocamente sostituirsi elementi ad elementi, così pure i *radicali nella scomposizione reciproca possono sostituirsi ad elementi, o tra loro*.

Come p. es. abbiamo:



$$1. \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} + \mathrm{ClCl} = \mathrm{HCl} + \mathrm{HCl},$$

così pure abbiamo:



$$2. \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C^7H^5O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} + \mathrm{ClCl} = \mathrm{C^7H^5O.Cl} + \mathrm{HCl}.$$

Nel primo caso si è sostituito elemento ad elemento; nel secondo un radicale ($\mathrm{C^7H^5O}$) ad un elemento (Cl).

I radicali possono passare da un tipo in un altro, senza che la sostanzialità del radicale si muti per poco ; ma essi non sono in nessun modo delle *masse inalterabili*.

Siccome la sostituibilità è una delle proprietà caratteristiche dei radicali, bisogna considerar bene il valore di quello che sostituiscono e determinare il loro valore equivalente, secondo la nostra norma ordinaria (H = 1.). Gli atomi degli elementi nei radicali, tengon dietro alla stessa legge delle combinazioni libere che si generano per se, hanno perciò lo stesso valore equivalente, che però non sarà completamente annullato dalla equivalenza dell'altro atomo, ma sarà annullato solo *in parte;* i radicali adunque non rap-

presentano dei ***gruppi atomici saturi;*** ma son tali che posseggono una, due, o tre ec. unità di affinità, la cui mercè possono entrare in un'altra combinazione.

Per il più facile intendimento, contrassegniamo un atomo ad uno equivalente con o, uno a due equivalenti con oo, ed un altro con tre equivalenti con ooo.

1. Se si unisce un atomo ad uno equivalente con un altro identico, l'uno satura l'altro, entrambe le unità di affinità si elidono per tenere insieme tutti due gli atomi; la molecola è *chiusa*, non rappresenta più all'esterno alcuna unità di affinità, ***e perciò non può essere più radicale.*** In questa classe debbono mettersi i corpi del semplice tipo idrogeno; sono delle molecole sature:


cloro



acido cloridrico



ioduro d'argento


2. Se si uniscono atomi ad uno, e a due equivalenti e propriamente se si uniscono un atomo a due equivalenti, e due atomi ad uno equivalente, come in generale, si osserva nel tipo acqua, le due unità di affinità separate si uniranno di nuovo in una dell'atomo a due equivalenti, e la molecola è pure chiusa, perciò non può essere un radicale: per es.:


acqua




idrato di potassa




solfidrato di potassio



3. Mettendo insieme due atomi a due equivalenti, sono possibili due casi; o i due atomi si saturano scambievolmente, ed abbiamo per conseguente una molecula chiusa; per es.:

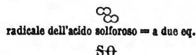




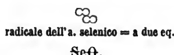


o nella unificazione di essi, si consuma di ogni atomo solo una unità di affinità, rimanendo libere nella molecola originatasi tutte

due le altre unità. Tali molecole sono radicali a due equivalenti; per esempio:

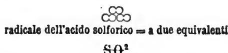

radicale dell'acido solforoso = a due eq.

$S\Theta$


radicale dell'a. selenico = a due eq.

$Se\Theta$.

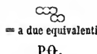
4. Se si uniscono insieme tre atomi a due equivalenti, delle sei unità date, quattro sono necessarie per la formazione della molecola, questa agisce con due unità, per conseguenza non è satura; per esempio:


radicale dell'acido solforico = a due equivalenti

$S\Theta^2$

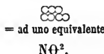
Il numero degli atomi a due equivalenti è sempre limitato in una molecola, sembra, che nei radicali non vi siano introdotti più di tre atomi a due equivalenti, e nelle molecole chiuse solo quattro atomi a due equivalenti; per es.: $S\Theta^3$.

5. Talvolta stanno insieme atomi a tre ed a due equivalenti, per es. nel radicale fosforico che è triatomico:


= a due equivalenti

$P\Theta$.

6. Un atomo a tre equivalenti con due atomi a due equivalenti sta nel radicale dell'acido nitrico:


= ad uno equivalente

$N\Theta^2$.

Talvolta l'azoto, ed il fosforo debbono riguardarsi come elementi a cinque atomi, come risulta da molte combinazioni, per esempio dal clorido PCl^5 ec., e come tali, con quattro atomi d'idrogeno danno radicali ad uno equivalente:


ammonio

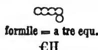
NH^4.

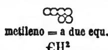

fosfonio

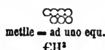
PH^4.

Fra i radicali, i più importanti ed i più interessanti sono quelli che contengono carbonio. La dottrina dei radicali composti si è specialmente formata per essi.

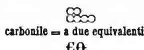
Dapprima abbiamo dei radicali con un atomo di carbonio a 4 equivalenti con uno, due, o tre atomi ad uno equivalente; per es.:

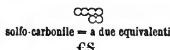

formile = a tre equ.
€H


metileno = a due equ.
$€H^2$

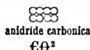

metile = ad uno equ.
$€H^3$.

1. Un atomo di carbonio a quattro equivalenti con un atomo di un elemento a due equivalenti dà p. es.:


carbonile = a due equivalenti
€Θ


solfo-carbonile = a due equivalenti
€S.

Dalla postura contigua di un atomo di carbonio con quattro atomi ad uno equivalente, o con due atomi a due equivalenti ne nascono naturalmente delle molecole chiuse; p. es.:

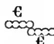

anidride carbonica
$€Θ^2$


gas delle paludi
$€H^4$.

1. Un atomo di carbonio a quattro equivalenti con un atomo a tre equivalenti dà un radicale ad uno equivalente:


cianogeno
€N.

Questo caso però, in proporzione, è molto raro, che le molecole cioè, e quindi anche i radicali contengano solo un atomo €; all'incontro contengono quasi sempre più di 2, 3, 4, 5, 6, fino a 50 atomi di carbonio. In tal caso naturalmente certe unità di affinità si esauriscono tra loro da parte degli atomi €. Se si mettono l'uno vicino all'altro due atomi € che nell'insieme contengono otto unità, per lo meno se ne uniranno due, cioè una di ogni atomo:



$€^2$ quindi = a sei equivalenti:

Con 3Ȼ si consumeranno quattro unità per la postura contigua alterna:



donde Ȼ^3 è solo ad otto equivalenti. In Ȼ^4 se ne vanno via sei unità; quindi esso è $(4 \times 4) - 6 =$ a dieci equivalenti. Poichè i due primi atomi sono a sei equivalenti, e sono per aggiungervisi due unità per un atomo di carbonio che comparisce, in n atomi sono generalmente contrassegnate le unità di affinità per:

$$6 + 2\,(n - 2) = 6 + 2n - 4 = 2 + 2n.$$

Negli esempi seguenti di radicali con più atomi di carbonio (contengono di più anche idrogeno) secondo ciò che si è detto, si comprende facilmente ciò che è basicità:

Ȼ$^2\overset{'''}{\mathrm{H}}{}^3$ Vinile = a tre equivalenti *

Ȼ$^2\overset{''}{\mathrm{H}}{}^4$ Etilene = a due »

Ȼ$^2\overset{'}{\mathrm{H}}{}^5$ Etile = ad uno »
Ȼ$^2\mathrm{H}^6$ Idruro d'Etile è una molecola chiusa.

Ȼ$^3\overset{'''}{\mathrm{H}}{}^5$ Glicerile = a tre equivalenti

Ȼ$^3\overset{''}{\mathrm{H}}{}^6$ Propilene = a due »

Ȼ$^3\overset{'}{\mathrm{H}}{}^7$ Propile = ad uno »
Ȼ$^3\mathrm{H}^8$ Idruro di propile è una molecola chiusa.

Ȼ$^4\overset{''}{\mathrm{H}}{}^8$ Butilene = a radicale a due equivalenti
Ȼ$^4\mathrm{H}^9$ Butile = ad uno
Ȼ$^4\mathrm{H}^{10}$ Idruro di butile è una molecola chiusa ec.

Da questi esempi si apprende che: 1. in un radicale che contiene solo carbonio, ed idrogeno, il numero degli atomi d' idrogeno deve essere sempre più piccolo della massa di affinità espressa dal carbonio; e che il radicale diventerà una molecola chiusa, se tut-

* Gli apici posti sul radicale indicano il suo valore equivalente.

ti i valori diventano eguali; 2 che in tali radicali il valore di affinità (la basicità) diminuisce di una o due unità per l'aumento di uno, o due ec.; cresce di altrettanto per una diminuzione di atomi d' idrogeno.

Oltre a questi radicali che nascono solo dagli atomi Є ed H, in modo molteplice si ritengono come tali quelli che contengono ossigeno.

Dei radicali contenenti solo carbonio ed ossigeno fu già ricordato il carbonile: ЄΘ. Un ulteriore atomo di ossigeno chiude il gruppo come avviene nell' acido carbonico. Con $Є^2$ ed ossigeno è solo possibile la combinazione $Є^2\overset{''}{Θ}{}^2$ l'ossalile.

I radicali composti di carbonio, idrogeno, ed ossigeno sono i più frequenti; sono ammessi nella maggior parte dei corpi contenenti carbonio. Da ciò che precede relativamente al valore di due equivalenti dell' ossigeno, e dei rapporti suesposti, egli è chiaro, che se in vece di H^2 si mette l' equivalente quantità d' ossigeno, quindi Θ, o per H^4, il doppio, cioè $Θ^2$, l' una proprietà del radicale, cioè il fare da base non sarà alterato:

da $Є^2\overset{''}{H}{}^4$	Etilene	si avrà	$Є^2\overset{''}{H}{}^2Θ$	Glicolile
» $Є^2\overset{'}{H}{}^5$	Etile	»	$Є^2\overset{'}{H}{}^3Θ$	Acetile
» $C^3\overset{'''}{H}{}^5$	Glicerile	»	$Є^3\overset{'''}{H}{}^3Θ$	il radicale dell'acido glicerico
» $Є^3\overset{''}{H}{}^6$	Propilene	»	$Є^3\overset{''}{H}{}^2Θ^2$	Malonile
» $Є^3\overset{'}{H}{}^7$	Propile	»	$Є^3\overset{'}{H}{}^5Θ$	Propionile
» $Є^4\overset{''}{H}{}^8$	Butilene	»	$Є^4\overset{''}{H}{}^8Θ^2$	Succinile ec.

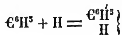
Coll'appoggio di questo modo di considerazione, il *valore basico di molti radicali* si spiega con facilità e senza sforzo dal valore equivalente degli atomi, e dalla loro reciproca saturazione.

Queste considerazioni però sono affatto inammissibili per un altro gran numero di radicali, di quelli cioè del gruppo delle così *dette combinazioni aromatiche*. In molte di queste combinazioni ci ha il radicale Fenile $Є^6H^5$, che secondo ciò che si è detto $(2 + 2 \times 6) - 5 =$ dovrebbe essere di nove equivalenti; di fatto però è ad uno equivalente. Nei prodotti di trasformazione delle sostanze aromatiche, le quali contengono sempre non solo $Є^6$, ma anche più, hanno luogo ordinariamente tali reazioni, che nel prodotto principale restano sei atomi di carbonio. Con ciò si ha dritto a conchiudere, che in questo gruppo di corpi ci ha un *nucleo*

comune che nasce da sei atomi di carbonio. Questi atomi sono nell'interno del nucleo in certo modo in più stretta combinazione, in più grande condensazione. Se si ammette con un nuovo investigatore, che la unione di questi atomi di carbonio segua per saturazione alternativa di una, e di due unità di affinità:



il gruppo di C^6 deve rappresentare un valore di sei unità di affinità, immaginando nella data forma molecolare, unificato e chiuso nello stesso tempo il punto finale. Questo coincide col fatto sopra allegato che C^6H^5 comparisce sempre come monoatomico. Il radicale Fenile dà una combinazione, con H.



$$C^6H^5 + H = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

l'idruro di fenile, una molecola chiusa. Ne segue da ciò, che l'equivalenza di H^6 deve essere eguale a quella di C^6, e che quella di C^6H^5 deve esser eguale a quella di H.

Pel momento non possiamo entrare più da vicino in questa opinione tanto sottile della ulteriore condensazione nel carbonio, deve solo ricordarsi, che oltre al primo gruppo, ed a questo secondo contrassegnati come *corpi aromatici*, ci ha pure talune serie di sostanze, nelle quali non è ammissibile nessuna di entrambe le specie di postura degli atomi di carbonio. Appartengono a questa classe i corpi i più importanti nell'interesse della scienza; fino ad ora sono rimasti imperscrutati alla nostra intelligenza, e niuna specie di simboli molecolari ha offerto in essi il più piccolo punto d'appoggio, come in entrambi i gruppi precedenti ci lasciavano più facilmente mettere debitamente per lo meno la reazione di fatto.

Ampliazione dei tipi per mezzo dei radicali. La sezione precedente ha insegnato a conoscere certi gruppi atomici non saturi, e contrassegnati come radicali composti, accettati per la comodità della spiegazione di fatti chimici, ed ha pure insegnato a derivare in parte il loro valore equivalente (cioè la loro basicità). Per questa proprietà egli è facile il fondere insieme la teoria dei tipi, con quella dei radicali, e dare con ciò al concetto tipico quella estensione, la cui mercè si manifesta nella scienza moderna come un lavoro splendido dello spirito.

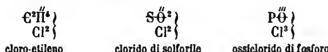
La sostituzione si può limitare solo ad un atomo d'idrogeno, o può comprender tutti gli atomi tipici. Negli esempii seguenti non ci ha bisogno di ulteriore spiegazione, se vi si mette un poco di attenzione. Il valore equivalente dei radicali è indicato dall'apice soprapposto.

Tipo I.

a) *primario:*



b) *secondario e terziario:*

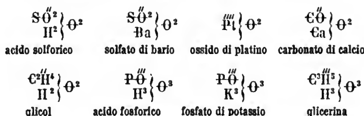


Tipo II.

a) *primario:*



b) *secondario e terziario:*



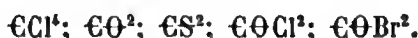
Tipo III.

a) *primario:*



b) *secondario e terziario:*





Combinazioni del carbonio.

Noto il valore di quattro equivalenti del carbonio, si ha la convinzione che le combinazioni di esso contengono quattro atomi di elementi ad uno equivalente su di un atomo di carbonio, così che il tipo ed il rappresentante è espresso da $€H^4$. Questa combinazione che dobbiamo subito imparare a conoscere più da vicino, esiste realmente; inoltre sono analoghi:

$$€Cl^4;\ €Θ^2;\ €S^2;\ €ΘCl^2;\ €ΘBr^2.$$

Ma la multiplicità delle combinazioni carboniche non poteva esser tanto grande, quanto la è, se esse tutte non fossero derivate da un atomo (€); essa per l'appunto si poggia su ciò che si possono unificare in una molecula molti, anzi fino a 50 atomi e forse più; in tutte queste combinazioni, il tipo semplice suddetto non è più riconoscibile. Le combinazioni carboniche però sono ancora indicate da qualche altra cosa. Gli elementi che vi si trovano, eccetto il carbonio, sono molto limitati. Ci ha ordinariamente solo l'idrogeno e l'ossigeno, quindi l'azoto, e più di rado il solfo, il cloro, il bromo, il jodio, e nelle combinazioni carboniche di natura acida taluni metalli. Il distintivo « combinazioni organiche » che ordinariamente le si dà, ha un grande significato in quanto che tutte le combinazioni preparabili da organismi (eccetto le parti componenti la cenere) sono ricche di carbonio; questo carattere però non è esatto, preso senza alcuna eccezione, essendoci nel regno minerale delle svariate combinazioni carboniche per esempio, i carbonati. In ciò che segue scegliamo in preferenza le combinazioni cogli elementi semplici già trattati, riserbandoci di parlare più tardi di quelli nei quali si contengono tre, quattro, e più elementi.

Carbonio ed idrogeno.

Conosciamo numerosi prodotti di tal fatta, che o sono liberi in natura, o si hanno come secrezioni degli organismi, o formano parti integranti dei vegetali; nella massima parte però sono prodotti artificiali fatti nei labora-

torii. Posti insieme formano diverse serie omologhe in taluni gli atomi del carbonio, stanno l'un presso l'altro in essi ed il valore atomistico di €n è derivabile per mezzo della formola generale data: 2n + 2. In un'altra serie omologa che qui dobbiamo dilucidare, la condensazione degli atomi di carbonio è più grande; in questa serie il gruppo $€^6$ è ad uno equivalente. Abbiamo già parlato della idea che ce ne possiamo formare. Finalmente è questo pure il luogo di talune serie incomplete di carburi d'idrogeno, nelle quali noi non raggiungiamo lo scopo, mettendo a profitto tutte due le opinioni ricordate, specialmente per ciò che riguarda la loro costituzione; in esse sembra che il carbonio vi sia ancora ulteriormente condensato. Le formole generali di queste serie sono le seguenti:

Carburi d'idrogeno.

A. *Quelli nei quali il valore equivalente è derivabile dalla formola* 2n + 2.

1. La serie del gas delle paludi $€nH_{2n+2} = \left.\begin{matrix} €nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\right\}$

2. La serie $€nH_{2n+2} = \left.\begin{matrix} €nH_{2n+1} \\ €nH_{2n+1} \end{matrix}\right\}$

3. La serie dell'etilene $€nH_{2n}$.

4. La serie dell'acetilene $€nH_{2n-2}$.

B. *Quelli nei quali il nucleo* $€^6$ *comparisce ad uno equivalente* (corpi aromatici).

1. Serie della benzina $€nH_{2n-6} = \left.\begin{matrix} €nH_{2n-7} \\ H \end{matrix}\right\}$

2. Serie $€nH_{2n-14} = \left.\begin{matrix} €nH_{2n-7} \\ €nH_{2n-7} \end{matrix}\right\}$

C. *Quelli nei quali le relazioni di combinazioni non sono derivabili come in* A, *od in* B.

1. Gli *olii eterei* colla formola generale $€^{10}H^{16}$ oppure $n(€^{10}H^{16})$.
2. Gomm'elastica.

3. La naftalina $€^{10}H^8$.
4. Gli idrocarburi provenienti dalla colesterina α, β, γ colesterilina, ed a e b colesterone.

Questo prospetto non abbraccia tutti i carburi d'idrogeno, esso non ne contiene al di là dei più importanti. Esistono pure molti che stanno isolati, cioè che non sono inseriti in una serie qualunque, ma non ci offrono

uno speciale interesse. Taluni sono ancora ricordati incidentalmente in connessione colla loro sostanza madre. Trattiamo di queste serie più da vicino, e collo stesso ordine.

La serie del gas delle paludi $\left.\begin{matrix} ЄnH2n + 1 \\ H \end{matrix}\right\}$ $[CnHn + 2]$.

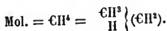
La formola suddetta ci dà una costituzione determinata pei derivati di questa serie. Sono cioè gli idruri del radicale ad uno equivalente $ЄnH2n + 1$ che più tardi incontreremo con maggior frequenza, nei così detti *alcooli* ed in molti derivati di essi. Si conosce la serie di Є fino a $Є^{16}$; il primo adunque sarà $ЄH^4$, l'ultimo $Є^{16}H^{34}$. I membri più bassi sono in preferenza dei prodotti artificiali, quelli più elevati di $Є^6H^{14}$ sono parte sostanziale del petrolio americano.

Tutta la serie prende il nome dal gas delle paludi $ЄH^4$ che spesso si svolge colla putrefazione. Taluni son gassosi con crescente densità fino a $Є^4H^{10}$ inclusivo, i rimanenti sono dei liquidi incolori, di odore etereo. Tutta la serie è composta nel modo seguente; i nomi derivano dagli alcooli cogli stessi radicali:

			Punto d'ebullizione C.
1.	Idruro di metile (gas delle paludi)	$ЄH^4$	
2.	Idruro di etile	$Є^2H^6$	
3.	Idruro di propile	$Є^3H^8$	
4.	Idruro di butile	$Є^4H^{10}$	
5.	Idruro d'amile	$Є^5H^{12}$	. 30°
6.	Idruro d'exile	$Є^6H^{14}$	. 68°
7.	Idruro d'enantile	$Є^7H^{16}$	. 92 — 94°
8.	Idruro di Caprile	$Є^8H^{13}$	. 116 — 118°
9.	Idruro di Pelargonile	$Є^9H^{20}$	. 136 — 138°
10.	Idruro di Rutile	$Є^{10}H^{22}$	. 160 — 162°
11.	(senza nome)	$Є^{11}H^{24}$	. 180 — 184°
12.	Idruro di Laurile	$Є^{12}H^{26}$	. 196 — 200°
13.	Idruro di Coccinile.	$Є^{13}H^{28}$	. 216 — 218°
14.	Idruro di miristicile	$Є^{14}H^{30}$	. 236 — 240°
15.	(senza nome)	$Є^{15}H^{32}$	. 255 — 260°
16.	Idruro di cetile	$Є^{16}H^{34}$	. 280°.

Il più importante di questi corpi, ed in pari tempo la combinazione tipica dell'atomo di carbonio è il

Gas delle paludi (idruro di metile).



$$\text{Mol.} = CH^4 = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\}(CH^2).$$

Densità = 16.27 (H = 2) = 0.559 (Aria = 1).

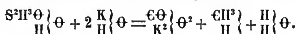
Si ha il gas delle paludi nella putrefazione dei corpi organici, nei pantani, e nelle maremme, o si ha quando le acque stagnanti trovano sul loro fondo in grande abbondanza foglie ed altri vegetali. Il movimento dell' acqua fa sollevare delle bolle gassose che in massima parte sono di gas delle paludi. Si può raccogliere con una semplice campana, prima riempiuta d' acqua. Questo gas adunque, come vediamo, è un prodotto di scomposizione dei corpi ricchi di carbonio, ed è della massima semplicità possibile nella sua costituzione. Negli strati di carbon fossile ci ha delle cavità che racchiudono lo stesso gas misto ad acido carbonico, e ad azoto (donde ne è venuto il nome di gas delle miniere) il quale nella demolizione troppo protratta, spesso in un batter di occhio penetra nella miniera, rende l'aria irrespirabile, o si accende alla debole fiammella del minatore, ed allora misto coll' ossigeno dell' aria produce quelle esplosioni, che costano tante vite d' uomini, e rovinano lo scavo delle miniere.

(La lampada di sicurezza suole evitare tali sventure).

Nelle carboniere può avviarsi spontaneamente una decomposizione lenta, simile alla putrefazione, perchè taluni pezzi di carbone sono tanto ricchi di gas delle cave in essi imprigionato, che questo, se i carboni cavati da poco son gettati nell' acqua, si solleva in bolle. Un' altra sorgente dell' idruro di metile sono i gas, che talvolta si sviluppano dal suolo, o dai vulcani; il vulcano melmoso di Bulganak nella Crimea lo emette quasi puro. I gas intestinali dell'uomo ne contengono costantemente, ma in una proporzione relativamente molto diversa, sulla quale esercitano diversa influenza la costituzione e la nutrizione ; il gas diminuisce quasi fino a sparire colla dieta lattea; cresce fino al 50 % di tutto il gas coll'uso abbondante delle leguminose.

Preparazione. Se le sostanze contenenti carbone, per es., legno, resine, torba, o grassi ec. si distillano a secco, come conosciamo, rimane carbone più o meno puro, e tra i prodotti gassosi, che sulle prime si sviluppano, incontriamo il gas delle paludi; in tal caso però esso è sempre misto con altri gas. Si ottiene puro mercè l' acido acetico, che in presenza di un eccesso di alcali (forti basi caustiche) ad una temperatura assai elevata è scompo-

sto separando il gas delle paludi, e dando per residuo il carbonato della base impiegata. Per es. si mescola l'acetato di soda del commercio, disseccato con *calce sodata* (miscuglio d'idrossido di sodio, e di calcio) lo si mette in una storta che difficilmente si fonda, e si riscalda. La reazione è la seguente:



$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Il gas delle paludi è permanente, incolore, inodore, poco solubile nell'acqua, un poco più nell'alcool. Non è respirabile, ma sembra non sia velenoso. Se si fa passare per una piccola apertura onde metterlo in contatto dell'aria, si può accendere, e dà una fiamma rosso-gialla, di debole splendore. Misto con aria, o con ossigeno, forma un miscuglio gassoso che esplode, il quale si chiama dai minatori *mofeta ignea*. Questo gas delle paludi è contrasegnato da una grande stabilità chimica, per la quale esso resiste agli agenti i più forti, come per es. agli acidi solforico e nitrico caldi al pentacloride di fosforo, e così di seguito. A luce solare diffusa però sostituisce lentamente il cloro libero, colpito dai raggi solari, nella esplosione sostituisce l'idrogeno atomo per atomo. Nel primo caso, e quando si allunga il miscuglio gassoso con anidride carbonica, si ottiene:



CH^3Cl

cloride di metile

con ulteriore azione si hanno:



$CHCl^3$

cloroformio

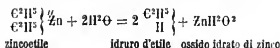


e CCl^4

cloruro di carbonio

Posto il gas delle paludi in un tubo con punte di platino, è decomposto dalla scintilla elettrica, ma la corrente deve agire per qualche tempo. Nella decomposizione si deposita carbone alle punte di platino, il volume gassoso si raddoppia, e si mostra come idrogeno. Una molecola = 2 volumi di gas delle paludi, dà 4 volumi d'idrogeno.

Possiamo esser brevi nella trattazione degli altri corpi di questa serie. Gli idruri di etilo, e di amilo si formano, sempre quando si scompongono le combinazioni corrispondenti di zinco con acqua; per es.:



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn'' + 2H^2O = 2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} + ZnH^2O^2$$

zincoetile — idruro d'etile — ossido idrato di zinco

L'idruro d'amilo è fluido, come i rimanenti. Dall' idruro di exilo in poi tutti quelli che seguono son formati dalla natura, e stanno nel *petrolio americano* in molti punti di una linea lunga molte centinaia di leghe inglesi dall'Est Canada fino a Texas. Nel 1859 la Pensilvania fu il teatro di una fervida industria — *della cava dell' olio* — che in brevissimo tempo si sviluppò in una estensione enorme. L' attenzione concentrata a questo prodotto, che gl' indiani probabilmente adoperavano già da molto tempo come mezzo curativo, fu rivolta ai corsi di acqua arginati, ed alle paludi stagnanti, nelle quali si raccoglieva una schiuma oleosa, che sorgeva dai fianchi dei rivi mista con acqua, e con carburi d' idrogeno gassosi. Per mezzo dei forami aperti si arrivò subito alle sorgenti dell'olio, che ne davano una quantità, la quale nel 1862 si valutò di 10 milioni di galloni americani. Il petrolio grezzo è bruno-oscuro, del peso specifico di 0,795—0,833, e si sdoppia mediante la distillazione frazionata in tutti i soprallegati carburi d' idrogeno. Come residuo resta una massa nera piena di catrame. L' industria chimica sdoppia il petrolio grezzo in due frazioni, in una più fluida: la *nafta*, o *l'etere del petrolio*, il cui punto di ebullizione comincia con 60° C.; ed in una parte meno fluida, il petrolio raffinato, il cui punto di ebullizione comincia a circa 150° C. Entrambi i prodotti si trovano in gran quantità nel commercio, ed hanno il consumo il più svariato. La nafta, un liquido molto mobile diafano, di odore piacevole etereo contenente circa 5—9 di carburi d' idrogeno, serve come mezzo solvento pei grassi, per le resine, per gli olii grassi, per la gomm'elastica ec. Invece del solfuro di carbonio, o dell'etere ordinario; si usa pure come liquido che cancella le macchie, e per la conservazione dei preparati anatomici. Il petrolio contiene gl'idruri più elevati, nell'aspetto è simile alla nafta, ma è meno fluido; ed in preferenza si usa come materiale combustibile per illuminazione in apposite lampade, al quale scopo non è adatta la nafta per l'odore più penetrante, e per la proprietà di esplodere dei suoi vapori.

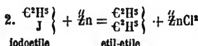
I singoli carburi d'idrogeno sono molto simili tra loro, e si distinguono quasi solo pel punto d' ebullizione che diviene sempre più elevato ; sono incolori, mobili, di odore etereo, non si mescolano coll'acqua, ma si mescolano bene coll'alcool.

La serie $\left.\begin{array}{l} C_nH_{2n} + 1 \\ C_nH_{2n} + 1 \end{array}\right\}$ (i così detti radicali alcoolici) $[C_nH_n + 1]$.

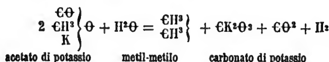
I componenti questa serie omologa, i quali sono metameri cogli altri nel tipo Idrogeno contengono due volte un radicale alcoolico, gli altri contenendo pure un atomo d' idrogeno tipico. Poichè questi corpi, quando non si scrivevano colle formole molecolari, furono ritenuti solo per la metà, cioè $C_nH_{2n}+1$, oppure $C_nH_n + 1$, e quindi coincidevano coi radicali ipotetici, si chiamarono pure *radicali alcoolici*, essi però non sono tali, ma stanno ai veri radicali, come una molecola d'idrogeno ad un atomo di esso.

Sono prodotti artificiali, e si formano:

1. Facendo agire a temperatura elevata, ed a grande pressione * il sodio, o lo zinco sugli joduri dei radicali; per es.:



2. Per mezzo della elettrolisi pei sali degli « acidi grassi » di una serie omologa di acidi, per esempio:



Riportiamo come esempi taluni componenti della serie:

Metil-metile $CH^3.CH^3$ gas incoloro

Etil-etile $C^2H^5.C^2H^5$ gas di odore etereo

Etil-amile $C^2H^5.C^5H^{11}$ liquido mobile. Punto di ebullizione 88°.

Butil-amile $C^4H^9.C^5H^{11}$ liquido. Punto di ebullizione 132°.

Si ottengono i corpi di questa serie con due diversi radicali, sottraendo nella reazione eguali molecole di diversi joduri nella equazione detta a num. 1.

Taluni carburi d'idrogeno che si trovano naturalmente, i petrolii che scaturiscono nel mar Caspio, nel mar Nero, in Persia dal suolo; inoltre taluni prodotti di distillazione del carbon fossile di *Boghead* sembra contengano per lo meno in parte i corpi appartenenti a questa serie.

Serie dell'etilene $CnH2n$ [CnHn].

Questa serie è essenzialmente differente dalle due precedenti: Cn ha il valore equivalente $2n + 2$ e poichè vi son congiunte $H2n$ e quindi 2n unità, così rimangono pure due unità; i componenti di essa sono *molecole aperte*, o come risulta da numerosi rapporti, sono *radicali a due equivalenti*. Si combinano direttamente con Cl^2, Br^2 ed J^2 formando appunto molte serie di derivati, e sono i radicali di una serie omologa di alcooli dei quali parleremo più tardi.

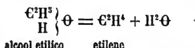
---

* Si ottiene questa pressione aumentata, mettendo in tubi di vetro i liquidi che agiscono insieme ec., chiudendo ermeticamente questi tubi ad ambe le estremità, e riscaldandoli. Egli è questo un metodo molto usato, ed in un modo svariato nella investigazione delle reazioni chimiche.

Non è conosciuta l'esistenza naturale dei corpi componenti questa serie per lo meno dei più elevati, e dei meglio conosciuti. Per lo più son prodotti di reazioni artificiali avviate per forza dai chimici, e si formano:

1. Quando i vapori degli alcooli ordinarii coi radicali (C^nH^{2n+1}) son condotti per tubi roventi; in questo caso son misti con altri.

2. Quando gli stessi alcooli son distillati con un eccesso di acido solforico, o fosforico concentrati, o col cloruro di zinco ecc. scomponendosi gli alcooli nel modo seguente; p. es.:



$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O = C^2H^4 + H^2O$$

alcool etilico — etilene

3. Molte sostanze organiche con complicata costituzione danno parimente a distillazione secca, carburi d' idrogeno: C^nH^{2n}; per esempio il gas ordinario dell' illuminazione, nel quale si contengono dei corpi di questa serie è un prodotto del riscaldamento secco del carbon fossile. Si comportano nello stesso modo i sali degli acidi grassi, taluni olii, le resine ecc. I corpi più essenziali di questa serie, dei quali il primo CH^2 è ancora sconosciuto, sono:

Etilene	C^2H^4	gassosi	
Propilene	C^3H^6	gassosi	
Butilene	C^4H^8	gassosi	
			Punto di ebullizione
Amilene	C^5H^{10}	fluidi	35°
Exilene	C^6H^{12}	fluidi	55°
Enantilene	C^7H^{14}	fluidi	95°
Cetilene	$C^{16}H^{32}$	fluidi	275°
			Punto di fusione
Melene	$C^{30}H^{60}$	solidi	62°
Paraffina	C^nH^{2n}	solidi	33—63°

Nella descrizione in particolare abbiamo preso in considerazione solo l'etilene, l'amilene e la paraffina.

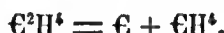
Etilene od *Elailo* o *gas oleifico*.

Mol. = C^2H^4 ; Densità = 28.30 (H = 2) = 0,978 (Aria = 1) (C^4H^4).

Fu scoperto nel 1795. I suoi modi di formazione son molto numerosi; si ottiene non solo coi metodi sopraddetti, ma con molti altri, e si conosce pure come parte componente del gas dell' illu-

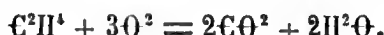
minazione. Ordinariamente per prepararlo si fa agire l' acido solforico concentrato sull' alcool. Si prendono quattro parti di acido solforico concentrato, una parte di alcool, e tanta arena lavata, quanta ne basta per fare una poltiglia densa; questa si riscalda in una boccia di vetro provvista di un tubo pel quale passa il gas. La sabbia impedisce la schiuma ed il salire della massa. Il gas si farà passare attraverso il latte di calce per assorbire l'anidride solforosa originatasi per un processo secondario.

Proprietà. È un gas incolore, di odore debolmente etereo, che si condensa a grande pressione. L'acqua ne assorbe poco; l'alcool ne assorbe più. Fatto passare attraverso di un tubo rovente, si decompone, si separa il carbonio, e si sviluppa gas delle paludi:



$$C^2H^4 = C + CH^4.$$

Fatto scorrere all'aria, accendendosi dà una fiamma bella luminosa; misto con aria, od ossigeno, forma un miscuglio che esplode, ed i prodotti dell' esplosione, quando l'ossigeno è sufficiente, sono acqua, ed anidride carbonica:



$$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O.$$

L' etilene forma parimente col cloro un miscuglio accensibile. Se si mescolano un volume d'etilene con quattro volumi di cloro, questo miscuglio avvicinato ad un corpo rovente brucia lentamente, sollevandosi una densa nuvola fuligginosa:



$$C^2H^4 + 2Cl^2 = C^2 + 4HCl.$$

Abbandonato a se stesso l' etilene col cloro, si ha cloro-etilene $C^2H^4Cl^2$; col bromo nasce direttamente il brometilene $C^2H^4Br^2$.

Il propilene, ed il butilene sono dei prodotti ottenuti dalla distillazione secca dell'alcool amilico, e dalla elettrolisi del valerianato di potassa.

Amilene.



Mol. = C^5H^{10} [$C^{10}H^{10}$].

Densità del vapore = 68.88 (H = 2) = 2.386 (Aria = 1)

Si forma nella distillazione dell' alcool amilico coll' acido solforico, o col cloruro di zinco, e si distilla come liquido diafano, mobile, di odore etereo. Il suo vapore si è rinvenuto pure nel gas d'illuminazione. Con Cl^2 e Br^2 si unisce direttamente come l' etilene. Respirato produce insensibilità e privazione di sentimenti, e quin-

di per lungo tempo fu adoperato come anestetico alla guisa del cloroformio.

Se si distilla ulteriormente nel metodo suddetto di preparazione dell'amilene, si ottengono dei liquidi con punti di ebullizione più elevati (165°, 245°, e 390°) che sono polimeri dell'amilene, e si son detti diamilene $C^{10}H^{20}$, triamilene $C^{15}H^{30}$ e tetramilene $C^{20}H^{40}$.

Il cetene si forma distillando a secco lo spermaceto; il meleno si ottiene dalla distillazione secca della cera delle api.

Paraffina. Con questo nome si contrassegnano i corpi che si ottengono dalla distillazione secca del legno, del carbone, ed in preferenza della torba. Purificati esattamente con mezzi meccanici e chimici, sono una sostanza incolore, fino al bianco, trasparente, che si può tagliare, a superficie grassa, e con frattura cristallina lamellare. Oggi giorno la paraffina è generalmente conosciuta, perchè si usa per la fabbricazione delle candele. Le paraffine sono solubili nell'alcool, nell'etere, nella nafta di petrolio ec.: cristallizzano in squamette soffici splendenti. Secondo la formola generale C_nH_{2n} sono composte, e perciò debbono essere annoverate in questa serie, ma la loro molecola è *ignota*, poichè non si sa se la paraffina ordinaria sia solo una combinazione, od un miscuglio di più corpi isomeri. Questa ultima opinione è più probabile, poichè i prodotti ottenuti dall'alcool per cristallizzazione frazionata, mostrano diversi punti di fusione. Questi stanno tra 35° e 65°.

Il carbon candela di Boghead contiene la paraffina, come pure la contiene il petrolio di Gallizia, e probabilmente l'americano che la lasciano nello stato impuro, distillandosi i corpi fluidi.

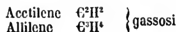
A questa somiglia moltissimo l'Ozocherite (cera fossile) una massa bruna fragile, che trovasi nella Moldavia, nella Gallizia ed in altri luoghi nell'arenaria, o nella creta.

Non sono affatto conosciute le combinazioni caratteristiche della paraffina.

Serie dell'acetilene C_nH_{2n-2} [C_nH_{n-2}].

Questa serie, nella quale due equivalenti di carbonio sono meno saturi di quello che lo sono nella serie precedente si conosce abbastanza male fino al primo corpo che le dà il nome, o non si sa di certo, se i carburi d'idrogeno che sono in questa serie, siano realmente omologhi, lo che può impararsi dall'analogia delle metamorfosi.

I più importanti sono:


Acetilene C^2H^2 } gassosi
Allilene C^3H^4 }

			Punto di ebullizione
Crotonilene	C^4H^6	fluidi	18°
Valerilene	C^5H^8		44—46°
(Conilene	C^8H^{14})?		
Rutilene	$C^{10}H^{18}$		150°

Acetilene C^2H^2 [C^4H^2].

Densità = 26.65 (H = 2) = 0.92 (Aria = 1).

La storia dell' acetileno è recentissima; non per tanto si conoscono numerosi modi di formazione di esso; in parte sono gli stessi delle serie precedenti. Si ha sempre l' acetilene ma in piccola quantità dalla scomposizione delle sostanze le più complicate ad elevata temperatura, segnatamente quando i vapori di alcool, di etere, di aldeide, o l' etilene si fanno passare per tubi roventi. L'etilene produce pure l'acetilene in altro modo. La combinazione bromica di quello sarà scomposta dalla soluzione alcoolica potassata in modo che nasce l'acetilene una coll'idruro di bromo:



$$C^2H^4Br^2 = 2HBr + C^2H^2.$$

Finalmente si conosce ancora una sintesi interessante. La scintilla di una forte batteria galvanica che scocca da una punta di carbone all'altra in un atmosfera d'idrogeno forma l'acetilene per diretta unione.

Se ne trovano delle piccole quantità nel gas d'illuminazione.

Proprietà. È un gas incoloro di odore ingrato alquanto solubile nell'acqua. Acceso brucia con fiamma splendente, e fuligginosa. La sua combinazione la più interessante si è quella che fa col jodio il *joduro di acetilene* $C^2H^2J^4$; in questa combinazione le quattro unità che mancano sono sostituite; forma cristalli giallastri. Se il gas, od un miscuglio gassoso contenente un acetilene qualunque si fa arrivare in una soluzione ammoniacale di nitrato d' argento, od in una soluzione di cloruro di rame, in entrambi i casi si hanno precipitati, nel primo caso biancastri di acetiluro di argento, nel secondo caso si ha un precipitato rosso di acetiluro di rame. La composizione di entrambi non è affatto sicura; ma le loro proprietà, segnatamente quella di esplodere battendoli, o riscaldandoli a circa 100—120° fanno sì che siano delle combinazioni molto caratteristiche. La combinazione di argento contiene 88—89 °/₀ di argento.

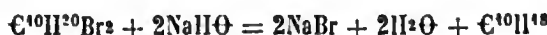
L' allilene, ed il crotonilene si formano analogamente dal bromo-propilene, e dal bromo-butilene con soluzione alcoolica di potassa, ed il vale-

rileno si forma dal bromamileno. L'allilene si combina direttamente coll'acido idroiodico formando un liquido aromatico:



$$C^3H^4 + 2HJ = C^3H^6J^2.$$

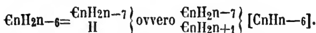
Il rutilene è un prodotto dell'azione della soluzione alcoolica di soda caustica sul bromido del diamileno già ricordato $C^{10}H^{20}Br^2$; la reazione è la seguente:



$$C^{10}H^{20}Br^2 + 2NaHO = 2NaBr + 2H^2O + C^{10}H^{18}$$

ed il corpo è diafano con odore simile alla essenza di trementina.

Serie della benzina.



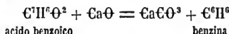
$$CnH_{2n-6} = \left.\begin{matrix} CnH_{2n-7} \\ H \end{matrix}\right\} \text{ovvero} \left.\begin{matrix} CnH_{2n-7} \\ CnH_{2n+1} \end{matrix}\right\} [CnHn-_6].$$

Con questa serie ci imbattiamo immediatamente in corpi, nei quali deve ammettersi la postura del carbonio più condensata, (V. appendice Radicali), cioè un nucleo di carbonio a sei equivalenti— C^6 — Più tardi impareremo a conoscere gli altri derivati, parlando dei *corpi aromatici*. L'ultimo anello di questa serie sarà adunque C^6H^6, e questo rappresenta una combinazione satura. Gli altri omologhi crescono di CH^2 in più, e questo più contiene il carbonio nella maniera satura ordinaria per una unità di affinità.

Provenienza, e formazione. 1. Si trovano nel petrolio di Burmah nelle Indie occidentali, ed in quello di Gallizia, il quale si usa come materiale per illuminazione, come il petrolio americano. Talune son pure parti componenti di olii eterei.

2. Si formano, come i precedenti, dalla distillazione secca di molti, forse della maggior parte dei corpi di elevata composizione, come dalla torba, dal carbon fossile dalle resine ecc. come pure dal riscaldamento eccessivo di corpi semplici con condensamento ordinario (alcool, acido acetico) ciò che sembra indicare che tale condensazione è l'effetto di una temperatura molto elevata.

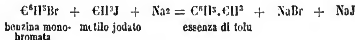
3. Dagli acidi aromatici più elevati di C^6 a forte riscaldamento con calce, per es.:



$$C^7H^6O^2 + CaO = CaCO^3 + C^6H^6$$

acido benzoico — benzina

4. Dagli omologhi della benzina salendo; così dall'azione della benzina monobromata, + del jodido, o del bromido di un radicale alcoolico CnH_{2n+1} sul sodio metallico, per es.:



$$C^6H^5Br + CH^3J + Na^2 = C^6H^5.CH^3 + NaBr + NaJ$$

benzina monobromata — metilo jodato — essenza di tolu

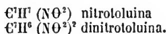
Questo modo di formazione fa capire immediatamente la costituzione di questa serie, ed interpetrare molto bene il fatto; che, se per mezzo di forti agenti sarà scomposto un corpo della serie aromatica, una coi corpi semplici che si ottengono, rimane sempre intatto il resto con C^6.

Entrambe le suddette formole razionali esprimono i concetti della loro costituzione: secondo la prima, sono idruri dei radicali C^nH^{2n-7}, in conformità della seconda formola ricavata dalla sopradetta sintesi sono *radicali che si saturano reciprocamente*, l'uno dei quali è un radicale comune, l'altro è un radicale alcoolico aromatico.

La serie è questa:

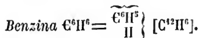
			Punto d'ebullizione
1. Idruro di fenile; sin. benzina, benzolio.	$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}$		82° C.
2. Idruro di benzile; sin. toluina, metilbenzina, toluolio.	$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}$	ovvero $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}$	111°
3. Idruro di xililo; sin. xilina, dimetilbenzina, o xilolio.	$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}$	» $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\end{matrix}\right\}$	139°
4. Idruro di cumile, o cumolio	$\left.\begin{matrix}C^9H^{11}\\H\end{matrix}\right\}$		166°
5. Idruro di cimile, o cimolio	$\left.\begin{matrix}C^{10}H^{13}\\H\end{matrix}\right\}$		170.7°

Taluni si trasformano in acidi coi mezzi ossidanti. Tutti si fanno facilmente nitrificare o mediante l'azione dell'acido nitrico, o mediante un miscuglio di acido solforico, e nitrico, e son sostituiti uno, o due atomi d'idrogeno. Per es.:



$C^7H^7(NO^2)$ nitrotoluina
$C^7H^6(NO^2)^2$ dinitrotoluina.

Questi corpi nitrosi son dei liquidi che hanno un forte odore di mandorle amare, e sono interessanti come corpi generatori, dai quali mediante l'azione dell'idrogeno nascente risulta una serie intera di basi (gli omologhi dell'anilina). Noi scegliamo come rappresentante di questo gruppo, il corpo più importante di esso, la benzina.



$$\textit{Benzina}\ C^6H^6 = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}\ [C^{12}H^6].$$

Densità del vapore = 78 (H = 2) = 2.70 (Aria. = 1).

È un prodotto della distillazione secca degli olii grassi, e del carbon fossile. Da questo la benzina si prepara in grande, lavan-

do con acido solforico allungato, poi con soluzione di potassa ed acqua i prodotti fluidi che dapprima si sviluppano quando si riscalda il carbon fossile — l' olio leggero del catrame di questo carbone — e frazionando. La parte che si distilla fra 80 ed 85° la quale consiste sopratutto in benzina, si raffredda a — 5° alla quale temperatura essa si rapprende, e si depura spremendo e facendo assorbire ciò che è ancora liquido.

Un' altra formazione, ma da non praticarsi, si è questa : si fanno passare attraverso un tubo di porcellana a temperatura rossa, pieno di pietra pomice i vapori di alcool, o di acido acetico. Insieme con molti altri corpi si ottiene pure un poco di benzina, lo che è importante solo perchè indica un passaggio tra sostanze con radicali affatto diversi, e le combinazioni aromatiche.

Ancora molto più degna di memoria è la sintesi della benzina dall'acetilene. Se questo si riscalda in una campana fino alla temperatura che si accosta al punto di fusione del vetro, si hanno diversi corpi fluidi, la maggior parte dei quali forma benzina : $3€^2H^2 = €^6H^6$.

Questa adunque deve considerarsi come triacetilene. Oltre della benzina per condensazione dell' acetilene si formano pure altri polimeri più elevati. Poichè l' acetilene si ottiene dagli elementi, si ha perciò una sintesi della benzina dal carbonio e dall' idrogeno.

Alla temperatura ordinaria la benzina è un liquido mobile incoloro, rifrangente la luce, di odore particolare ; si rapprende in forma cristallina a 0°. Non si mescola coll' acqua, ma si scioglie nell'alcool, e nell'etere, ed è come gl'idruri liquidi della serie già considerata, un mezzo di soluzione pel jodio, pel fosforo, per le resine, pei grassi e per la gomm'elastica. Brucia facilmente, e con fiamma molto fuligginosa, il suo vapore misto all'aria esplode col riscaldamento. Si combina direttamente col bromo, e col cloro; coll' acido nitrico si ha un corpo nitrico, e coll' acido solforico concentrato dà acidi composti — Serve come mezzo sciogliente, e come acqua per cavar le macchie.

Nitrobenzina $€^6H^5(N\Theta^2)$. Per l' origine v. sopra. È un liquido giallo di odore di mandorle amare che si scioglie nello spirito, e nell'acido nitrico. Ha sapore dolce aromatico, e serve nella profumeria come un'essenza di mandorle amare artificiale non innocente.

I tre seguenti : Toluina, xiloina e cumina sono parimenti separati dall'olio leggiero di catrame del carbon fossile ed anzi dalle frazioni più elevate, ma son preparati pure sinteticamente, secondo i bei metodi menzionati. Si formano pure nella distillazione secca del legno, e della resina del Pinus maritima. Son simili tra loro per le proprietà.

Il cimolio ha comune coi precedenti la formazione del carbon fossile, ed è pure parte sostanziale dell'essenza di cicuta, di timo, dello Ptychotis

Ajowan (pianta delle Indie orientali della famiglia delle umbellifere) e della così detta essensa di cumino romano. Ha un odore aromatico simile a quello di cedro.

Sono isomeri coi precedenti idrocarburi taluni corpi preparati artificialmente, che si ottengono facendo agire il sodio sopra un miscuglio di benzina monobromata, di etile jodato, di amile jodato ec.

$\left.\begin{matrix}€^{2}H^{5}\\ €^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}$ punto d'ebul. 133°	$\left.\begin{matrix}€^{3}H^{7}\\ €^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}$ punto d'ebul. 153°	$\left.\begin{matrix}€^{5}H^{11}\\ €^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}$ punto d'ebul. 195°
etil benzina isomera collo xilolio	**propil fenilo isomero col cumolio**	**amil fenilo**

Se si fa agire solamente il sodio sulla benzina monobromata, ne risulta il fenil-fenilo $\left.\begin{matrix}€^{6}H^{5}\\ €^{6}H^{5}\end{matrix}\right\}$ che stà alla serie della benzina, come i radicali alcoolici liberi $\left.\begin{matrix}€nH2n + 1\\ €nH2n + 1\end{matrix}\right\}$ alla serie del gas delle paludi.

Gruppo degli olii eterei, o trementina *.

Gli olii eterei, o gli olii idrocarbonati sono prodotti esclusivi dei vegetali, che si formano durante il loro processo vitale. A tale scopo le piante posseggono talune cellule, ora sparse in tutta la superficie, ora nelle parti dei fiori, e delle radici. Questi olii che per le piante non hanno più alcun significato fisiologico nel loro organismo, almeno secondo il nostro attuale modo di vedere, in seguito del processo chimico-vitale, si generano come prodotti di secrezione, o di escrezione. Si ottengono o colla pressione, come dalle cortecce di cedro e di arancio, o più ordinariamente, distillando con acqua le parti vegetali che li contengono. In tal modo si volatilizzano gli olii coi vapori acquosi, e formano uno strato sull'acqua. Le acque che con essi si volatilizzano hanno allora l'odore ed il sapore degli olii rispettivi e formano le *acque vegetali distillate* dei farmacisti, molte delle quali son preparate a bello studio.

Gli olii eterei son di diversa natura chimica; taluni contengono ancora ossigeno, e possono essere incorporati ad altre serie. La maggior parte però son composti di carbonio ed idrogeno nella proporzione di $€^{5}H^{8}$. Essendo volatili, può determinarsi la densità dei loro vapori; si conosce pure la grandezza della loro molecula. Nella massima parte questa si può esprimere con $€^{10}H^{16}$, ed in altri casi è il doppio, od il sestuplo. Non sono adunque omolo-

---

* **I nostri concetti sviluppati sinora sulla saturazione equivalente non sono applicabili a queste combinazioni.**

ghi, come i corpi delle serie precedenti, ma talvolta sono polimeri, più spesso sono isomeri nello stretto senso della parola.

Questi olii hanno qualche cosa di comune nelle proprietà esterne. Son liquidi, incolori, gialli più di rado colorati diversamente, con forte odore delle rispettive piante, volatili senza scomporsi, poco solubili nell' acqua. Sulla carta fanno delle macchie trasparenti, che riscaldate, da loro stesse spariscono. Sciolgono il fosforo, le resine, ed i grassi, ed ordinariamente si mescolano coll'alcool, coll'etere, e cogli idrocarburi fluidi trattati fino ad ora.

Ciò che segue è il più importante in quanto al loro modo di comportarsi colle sostanze chimiche. Trattati col cloro, col bromo, col jodio; comparisce l' acido cloridrico, bromidrico ec., spesso con esplosione, e colla formazione di prodotti di sostituzione. L'acido nitrico dà numerosi corpi, nella massima parte di natura acida, come acido ossalico, gli omologhi dell' acido acetico ed altri. Per gli olii eterei è caratteristica la loro capacità di combinazione coll'acido cloridrico ed anche bromidrico e iodidrico, dei quali una, o due molecole si uniscono ad una molecola dell'olio. Queste combinazioni, le formole delle quali perciò sono $C^{10}H^{16}.HCl$, oppure $C^{10}H^{16}.2HCl$ (mono, e dicloroidrato) spesso hanno odore di canfora, e sono di nuovo decomposte dall'azione della calce, o della barite caustica.

Del monocloroidrato spesso si ha nello stesso tempo una modificazione solida, ed un' altra liquida — Gli olii *trasformano in ozono* l'ossigeno dell'aria. Se sono esposti a questa per lungo tempo, divengono bruni densi, e resinosi, formandosi oltre a ciò acido formico, acido acetico ed altri corpi.

Degli olii eterei se ne fa uso specialmente nella profumeria per preparare le essenze, le pomate, i liquori, nella farmacia per preparare gli eleosaccari (Elaeosacchara). Di altri se ne fa uso come mezzi scioglienti, per la fabbricazione delle vernici, o come materiale d'illuminazione.

Il rappresentante il più essenziale di questo gruppo è l'*Olio di trementina*, *Terebenteno*, che si contiene in tutti gli alberi, della famiglia delle conifere, nel tronco, nella corteccia, nelle foglie ec. Se si fora il tronco di questi alberi, scorre la trementina, miscuglio di olio di trementina, di anidride abietinica, dal quale si ottiene l'olio colla distillazione diretta o con acqua. L'olio in tal modo ottenuto, giusta le ultime ricerche, è diverso nelle sue *proprietà fisiche* secondo le specie delle conifere dalle quali si è ricavato. Per esempio si chiama olio di trementina francese quello ottenuto dal pinus maritima, tedesco dal pinus abies, dal pinus nigra, e dal pinus silvestris, veneziano dal pinus larix ecc. Le dette diversità però non sono riconoscibili dal solo aspetto; si riferiscono specialmente al valore ed alla diversa specie del potere di rotazione. Co-

sì l'olio di trementina francese e veneziano deviano a sinistra, l'inglese a destra ecc. Oltre a ciò essi hanno le sopraddette proprietà ed un odore aromatico specifico per essi, ingrato alla maggior parte degli uomini.

Per ottenere completamente puro l'olio di trementina, si distilla nel vuoto con un poco di alcali acquoso. Bolle a 161°. Le diverse specie grezze hanno un punto di ebullizione che sta fra 160° e 161°.

L'olio di trementina è alterato da molti agenti chimici, senza che però sia rimosso alcuno dei suoi elementi, o che ne sia introdotto un altro; queste alterazioni sono di natura puramente isomera, e polimera.

Così il potere specifico di deviazione sarà alterato per mezzo della sola distillazione a pressione normale, sarà alterato dal contatto di forti acidi alla temperatura ordinaria, ed a temperatura più elevata da quelli di acidi più deboli e del cloruro di zinco ec. Le trasformazioni polimere per mezzo del riscaldamento cominciano solo a 250°, e coll'acido solforico cominciano a freddo. Da ciò si hanno per lo meno i seguenti corpi:

1. Il terebeno $C^{10}H^{16}$ isomero coll'olio di trementina; ha l'odore del timo; bolle a 156°.

2. Il metaterebeno, il colofeno $C^{20}H^{32}$ liquido, lampeggiante in azzurro bolle a 310—315°.

3. Politerebeno più elevato $(C^{10}H^{16})n$ fluido denso fino ad esser tenace bolle fra 360° ed il color rosso.

Il monocloridrato di terebenteno, od il clorato dell'olio di trementina $C^{10}H^{16}$ si ottiene facilmente facendo passare nell'olio di trementina il gas acido cloridrico; la massa che si forma consistente in fascetti d'aghi sarà spremuta. Si fonde a 114° ed ha un odore intenso della canfora ordinaria, e si è detto perciò *canfora artificiale*. Si scioglie nello spirito, ma non nell'acqua. Il *dicloroidrato di terebenteno* si forma dall'azione continua dell'acido cloridrico, o dal trattamento coi cloridi di fosforo. Nell'olio di trementina vi si unisce l'acqua nello stesso modo come l'acido cloridrico, ed in tal modo si ottengono gli *idrati*. Il più importante di questi è la *terpina* $C^{10}H^{16}.3H^2O$ che talvolta si forma quando stanno insieme per lungo tempo acqua ed olio di trementina; sì forma però con certezza, quando si fa stare lo spirito di vino con olio di trementina ed acido nitrico.

Sono isomeri, e polimeri coll'olio di trementina: l'*olio di cedro* che si estrae dalle cortecce del citrus medica, l'*olio di bergamotto* ricavato dalle cortecce dei frutti del citrus bergamia, l'*olio di arancio* dal citrus aurantium, l'*olio di lavanda* dalle specie di lavandula, l'*olio di pepe* dal piper nigrum, l'*olio di sabina* dal Iuniperus sabina, l'*olio di ginepro* dal Iuniperus comunis, l'*olio di coppaiva* dal balsamo di copaiva ec.

La *gomm'elastica* (kautschuk) è il succo lattiginoso di molti alberi dell'America del Sud, e delle Indie orientali, che s'indurisce al contatto del-

l' aria ; è il succo specialmente del ficus elastica, della Jatropha elastica, delle specie Siphonia, ed antocarpus. Si mette in commercio od in forma di tavole, o di vasi, ottenuti versando il succo su forme di creta, e disseccandolo od al sole, od al fumo ; donde dipende il colore più oscuro, essendo puro poco colorato e trasparente. Esso è inodoro ed insapore, facilmente si fonde, ed allora rimane molle e brucia con fiamma fuligginosa. È affatto insolubile nell'acqua, l'etere, il solfuro di carbonio, e moltissimi degli idrocarburi già ricordati lo sciolgono più o meno in liquidi per lo più torbidi.

La composizione della gomm'elastica corrisponde ad un multiplo di C^4H^7; la sua molecola, probabilmente grande, è sconosciuta. La proprietà caratteristica di questo corpo è la sua indifferenza verso molte sostanze chimiche potenti, ed è adoperato perciò nei laboratorii per bottiglie, per tubi di comunicazione, per turaccioli ec. Così la maggior parte degli acidi forti, ed anche l'acido fluoridrico agiscono appena a freddo, resiste per lungo tempo al cloro. Lo distruggono solo gli acidi solforico e nitrico, e l'ozono. Per farne molto più uso, si *vulcanizza*, e con questa operazione rimane elastico anche a freddo, resiste dippiù ai mezzi scioglienti, e non si ammollisce tanto a temperatura più elevata. La vulcanizzazione consiste in un trasporto di zolfo, che si raggiunge o coll' immersione nello zolfo fuso, od in un miscuglio di solfuro di carbonio, e di cloruro di zolfo.

Se la gomm'elastica si assoggetta alla distillazione secca, una cogli altri prodotti si ottiene un liquido che bolle a 36—44°, il quale è tanto volatile, che cadendone una goccia da una certa altezza, non raggiunge più il suolo; chiamasi questo *isopreno* ed è composto C^5H^8 (= Mol.). Se ne distilla puro la kautscina n(C^5H^8) a 171° C.

La guttaperca molto simile alla precedente proviene dall' Isonadra percha, contiene però ossigeno. Oltre agli usi suddetti tutte due servono per abiti impermeabili, per scarpe, per coperture di gomene e di fili di ferro, per cateteri, e per molti altri apparecchi chirurgici.

Naftalina $C^{10}H^8$ (= Mol.). È una sostanza che ha l'origine comune con molti dei corpi precedenti. Si forma cioè per distillazione secca, specialmente quando i vapori che per questa si sviluppano, passano per tubi roventi. Per tal riguardo talvolta si trova depositata in certi luoghi degli apparecchi di preparazione dei gas. Per lo più si ricava dal catrame di carbon fossile, quando è lavorata nel modo sudetto. La naftalina si sublima in squame incolori, e sciolta nell' etere cristallizza in tavolo. Si fonde a 79,2° bolle a 218° ed è di odore penetrante. Se ne scioglie qualche traccia nell' acqua calda, è più solubile nell' alcool, nell' etere poi si scioglie con facilità.

Il cloro ed il bromo si addizionano per due o quattro atomi alla naftalina, e danno cloridi e bromidi. Si conosce quindi una grande serie di derivati, nei quali l' idrogeno è sostituito dal cloro atomo per atomo da uno fino a tutti otto gli atomi; si conoscono perciò dei prodotti di sostituzione; per esempio:



$C^{10}H^7Cl$ oppure $C^{10}H^2Cl^6$
$C^{10}H^6Cl^2$ $C^{10}\ Cl^8$,

dippiù si conoscono tali prodotti, nei quali una parte dell' idrogeno è sostituito dal cloro, ed un'altra dal bromo. Di ciascuno di questi prodotti di

sostituzione si conoscono pure parecchie modificazioni, così che la serie di questi derivati è molto grande.

Idrocarburi provenienti dalla colesterina. Se si tratta con acido solforico, o fosforico la colesterina, materia contenuta in preferenza nei calcoli biliari, e nella bile, scarsamente nel sangue, nel cervello, e talvolta nei vegetali, si avrà una serie d'idrocarburi isomeri, che son composti Є^{26}H^{42} ovvero n(Є^{26}H^{42}) e tutti cristallizzano in squamette bianche, od in aghi. Diconsi a, b e c colesterilina, ed a e b colesterone.

Combinazioni di carbonio ed azoto (cianogeno κύανος).

Il carbonio, e l'azoto posti insieme ad atomi eguali, danno un radicale — Cianogeno — che è ad uno equivalente (Є''''—N'''=1), ed è al caso d'interporsi in ogni rappresentante dei tipi fondamentali, formandosi numerose combinazioni. Il carattere di questo radicale è essenzialmente diverso da quei radicali che abbiamo imparato a conoscere come *radicali alcoolici*, parlando incidentalmente degli idrocarburi. Il cianogeno forma corpi acidi se entra nel tipo idrogeno, o nel tipo acqua, nello stesso modo come il cloro, il bromo, ed il jodio, che li imita pure nella formazione di parecchi sali. Il cianogeno dicesi perciò un *radicale aloide*, o *negativo* e nello studio delle sue combinazioni dobbiamo attenderci varie analogie coi tre elementi già menzionati.

*Prospetto delle combinazioni semplici del cianogeno **.

I. tipo	H, H }	ЄN, ЄN } cianogeno libero	ЄN, H } acido cianidrico	ЄN, M } cianuro metallico
II. tipo	H, H } O	ЄN, H } O acido cianico	ЄN, H } S acido solfocianico	
III. tipo	H, H, H } N	ЄN, H^{2} } N cianamido	(ЄN)^{2}, H^{4} } N^{2} dicianodiamido	

Nelle altre combinazioni di cianogeno siamo costretti ad ammettere un radicale polimero, il tricianogeno Є^{3}N^{3} = Cy^{3}, che naturalmente entra nel tipo terziario per H^{3}; in altre combinazioni dobbiamo ammettere i radicali

* ЄN si indica pure con Cy.

metallici del cianogeno, nei quali si trovano il ferro, il cobalto, il platino. I due più importanti di questi sono:

1. Il *ferrocianogeno* Ȼ^6N^6Fe, ovvero $\overset{''''}{\widetilde{Cy^6Fe}}$ in cui $\text{Ꞙ}e$ è a due equivalenti $(Cy^3\text{Ꞙ}e)$.

2. Il *ferrido cianogeno* Ȼ^6N^6Fe ovvero $\overset{'''}{\widetilde{Cy^6Fe}}$ in cui $\text{Ꞙ}e$ è a tre equivalenti $(Cy\text{Ꞙ}e^2)$.

In seguito tratteremo più da vicino le combinazioni di questa specie.

Formazione delle combinazioni di cianogeno. Alla temperatura ordinaria il carbonio e l'azoto si uniscono direttamente, ma fanno ciò colla cooperazione dei metalli fortemente positivi. Se per esempio si fa arrivare l'azoto su di un miscuglio rovente di carbone e di carbonato di potassio, si ottiene un poco di cianuro di potassio. Da questo pure dipende la formazione di piccole quantità di cianuri metallici in certe zone della sommità delle fornaci. Portata l'ammoniaca sul carbone rovente si forma notabilmente il cianuro di ammonio NH^4Cy. Le combinazioni ossigenate dell'azoto si comportano come questo, e l'ammoniaca. Egli è interessante ed anche utile tecnicamente la formazione dei cianuri metallici, se corpi organici ricchi di N (prodotti animali) sono riscaldati con potassio, o sodio, o sono arroventati con carbonato di potassio.

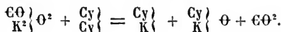
1. *Cianogeno.*

Mol. = $\text{Ȼ}N.\text{Ȼ}N$ (C^2N); densità = 52,0 ed 1,80.

Il cianogeno libero sta al radicale cianogeno, come una molecula di cloro ad un altro atomo di questo.

Si ottiene riscaldando in una piccola storta il cianuro di mercurio, corpo bianco cristallizzato; con ciò esso si risolve nei suoi elementi: $HgCy^2 = Hg + 2Cy$.

Oltre a ciò si forma un poco di una materia nera detta *paracianogeno*. Il cianogeno si raccoglie sul mercurio, ed allora si ha un gas incolore di odore simile all'acido prussico, ed acceso brucia con fiamma porpurea per $\text{Ȼ}\Theta^2$ ed azoto. L'acqua assorbe il gas, ma molto più facilmente lo spirito. Si condensa facilmente. Riscaldato il carbonato di potassio nel gas cianogeno dà (come il cloro) oltre $\text{Ȼ}\Theta^2$, cianuro, e cianato di potassio:



$$\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}\Theta\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Ȼ}\Theta^2.$$

2. *Acido cianidrico*, od *acido prussico* CNH $[C^2NH]$.

Densità 26,9 e 0,93.

L'acido prussico non si trova mai nello stato libero come pure non ci si trovano i cianidi semplici ad esso corrispondenti. Ma ci ha una serie di piante, segnatamente della famiglia delle amigdalee, che nei loro germi privi di albumina (i così detti nocciuoli delle mandorle amare, delle ciriegie, delle pesche, delle prugne ec.) e poi nelle loro foglie, e nei teneri rami, contengono elementi, che danno l'acido prussico quando queste parti si distillano con acqua. Ancora è distinta per questa proprietà la radice di una Euforbiacea dell'America tropicale, della Manihot utilissima. A quest'acido si deve l'azione medicamentosa di talune acque distillate, come l'acqua di lauroceraso (distillata dalle foglie del prunus laurocerasus); l'acqua di ciliegie, e l'acqua di mandorle amare. Quest'acido però, come si è detto, è solo un prodotto di scomposizione per l'azione dell'acqua sull'amigdalina delle parti vegetali.

Preparazione. Si può ottenere l'acido prussico secco anidro scomponendo il cianuro di mercurio per mezzo dell'acido cloridrico:



$$HgCy^2 + 2HCl = HgCl^2 + 2CyH.$$

Si ottiene una soluzione acquosa, se si distilla il cianuro di potassio con acido solforico allungato:



$$2KCy + SH^2\Theta^4 = 2CyH + SK^2\Theta^4.$$

Ordinariamente però si prende il cianuro ferroso potassico giallo. Questo è la combinazione potassica del ferro cianogeno sopra menzionato; Cy^6FeK^4 adunque si può considerare pure come un cianido doppio $4KCy + FeCy^2$. Se questo corpo si riduce in polvere, e si bolle con acido solforico allungato, si scompone, e per incidenza la metà del cianogeno si distilla come acido cianidrico, mentre l'altra metà del cianogeno rimane col solfato di potassio in forma di un'altra combinazione ferrocianica:



$$2Cy^6FeK^4 + 3SH^2\Theta^4 = 6CyH + 3SK^2\Theta^4 + Cy^6Fe^2K^2.$$

S'imprende l'operazione con una storta di vetro col *refrigerante* di Liebig, e con un recipiente ben raffreddato, e sopratutto con grande circospezione.

L'acido prussico anidro è un liquido incolore, che bolle a 26.5°C. Si mescola coll'acqua, è combustibile, ha odore intenso, e sopo-

rifero di mandorle amare. L'acido prussico idrato ha le stesse proprietà, ma però è meno volatile, e non è combustibile. È alterabile e col tempo si trasforma in un miscuglio di altri corpi, si trasforma specialmente in formiato d'ammonio ec.

L'acido prussico è il veleno più potente che si conosce, basta un granello per uccidere un uomo, ed i mammiferi i più grandi in pochi secondi.

Se si fa fiutare l' acido prussico ad animali piccoli, questi muoiono per la inspirazione del vapore. Ancora per la via del sangue, e delle membrane mucose produce gli stessi effetti mortali. Anzi qualche goccia di un acido prussico molto allungato (7 %) fatto gocciolare sulla congiuntiva oculare di un coniglio produsse un rapido intirizzimento dell'animale. Una mezza dramma dello stesso acido allungato iniettata nel retto di un coniglio, uccise l'animale in due minuti.

In piccola dose produce asprezza nella bocca e nella gola, secrezione salivare, nausea, cefalalgia, deliquio ec. Quando l' acido prussico agisce rapidamente, ci è poco da sperare dagli antidoti.

L'acido prussico officinale, acidum hydrocyanicum, è molto allungato, essendo l'austriaco del 2 % il bavarese del 4 % ed il francese del 7 %. Si suole conservare in un luogo oscuro ed in piccole bottiglie.

Modo di riconoscerlo. Oltre all'odore particolare dell'acido prussico libero, se ne possono riconoscere le piccole quantità, producendosi un precipitato oscuro azzurro di blù di prussia in un liquido contenente acido prussico coll'aggiunta dell'idrato di potassa, della soluzione ossidata di vitriolo, e dell' acido cloridrico. La determinazione quantitativa può aversi facilmente, come nell' urea, per analisi volumetrica. Essa poggia in ciò che aggiungendo una soluzione di nitrato d' argento ad un acido prussico fatto alcalino si origina immediatamente il cianuro argento potassico solubile $AgKCy^2$; aggiungendovi dippiù della detta soluzione, si ha il cianuro di argento AgCy insolubile, bianco caseoso. Dopo ciò se di una soluzione di argento, in cui il contenuto di metallo si conosce in centimetri cubici se ne aggiunge tanto fino a che comparisce un permanente precipitato di cianuro d'argento, si può facilmente computare la quantità di cianogeno. Un atomo di argento corrisponde a due molecole d'acido cianidrico(o di semplici sali metallici di cianogeno).

3. *Sali metallici di cianogeno* ϾNM, ovvero CyM.

Si hanno dalla sostituzione dell' idrogeno nell' acido prussico, fatta dal metallo, e quindi corrispondono ai cloridi, ai bromidi ec. I loro modi di formazione sono pure analoghi a questi : od azione dell'acido prussico sugli ossidi, o scambio reciproco di cianidi solubili con altri sali metallici.

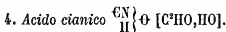
Sono dei precipitati ora incolori, ora colorati, cristallizzabili, o polverosi, in parte ritengono l' odore di acido prussico, soffrono una lenta scomposizione per la piccola quantità di acido carboni-

co dell' aria che vi si contiene, ma sostengono inalterati una temperatura elevata, quando si è sprigionata l' aria. Se sono arroventati con ossidi metallici, o con solfidi, ai primi sarà sottratto l' ossigeno colla formazione di cianati, ai secondi lo zolfo formandosi solfocianati, perciò taluni sali metallici del cianogeno sono adoperati come mezzi riduttivi. I cianidi dei metalli alcalini son molto solubili nell' acqua; quelli dei metalli pesanti, ad eccezione del cianido di mercurio, sono insolubili.

I cianidi hanno una grande tendenza a produrre sali doppii, quindi *cianidi doppii*. Se si mette il cianido d'argento insolubile nell'acqua nel cianido di potassio sciolto, si scioglie formandosi il sale AgCy.KCy, oppure $AgKCy^2$. Questi cianidi doppii formano due gruppi differenti. I componenti dell'uno alla *temperatura ordinaria* con acido solforico allungato *sviluppano acido prussico*, e son *tanto velenosi* quanto l' acido. Gli altri cianidi doppii *bolliti* con acido solforico allungato sviluppano acido prussico, e *non sono velenosi*. Questi son quelli nei quali ammettiamo i radicali contenenti metalli, come entrambi i sopradetti ferrocianogeno, e ferricianogeno.

Parlandosi del potassio si è trattato del sale metallico il più importante del *cianuro di potassio*, che è il punto di partenza della maggior parte dei rimanenti. (Vedi NAPOLI potassio).

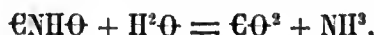
Il cianammonio $\text{Ͼ}NNH^4$ si forma per la unificazione dell'ammoniaca coll'acido prussico, e nasce pure in piccola quantità arrivando l' ammoniaca sui carboni roventi. Il suo vapore corrisponde a quattro volumi, egli è perciò verosimilmente un miscuglio di acido prussico, ed ammoniaca, come siamo soliti a vedere nei corpi dello stesso tipo.



4. *Acido cianico* $\left.\begin{matrix}\text{Ͼ}N \\ H\end{matrix}\right\} \text{Θ}$ $[C^2HO,HO]$.

Densità ?

I cianati metallici si formano nella ossidazione dei cianidi, o quando si fa arrivare il gas cianogeno nella soluzione di potassa una coi cianidi. Se seguitiamo l' analogia col cloro, l' acido corrisponde all' acido ipocloroso. Non si può separare dalla loro soluzione per mezzo di acidi più forti, come si fa con tanti altri acidi, poichè si scompone nella massima parte colla cooperazione dell'acqua:



$$\text{Ͼ}NH\text{Θ} + H^2\text{Θ} = \text{Ͼ}\text{Θ}^2 + NH^3.$$

Non pertanto si può ottenere nello stato secco riscaldando, e distillando l' acido cianurico polimero, ed allora è un liquido inco-

lore, mobile, irritante gli occhi fino alla lacrimazione, e molto instabile.

La formazione dei sali. Fu già menzionato il cianato. Le combinazioni cogli alcali sono solubili nell'acqua, e sostengono una temperatura elevata.

Il *cianato d'ammonio* $\left.\begin{matrix}CN\\NH^4\end{matrix}\right\}\Theta$ $[NH^4O, C^2NO]$ è una massa bianca cristallina. Se si evapora la soluzione di esso, in seguito di una alterazione molecolare, si ha l'urea metamera.

Nella decomposizione suddetta dell'acido cianico libero, ed in molti altri processi, si generano corpi col radicale carbonile, così che l'acido cianico può considerarsi come l'imido del carbonile $\left.\begin{matrix}\ddot{C}O\\H\end{matrix}\right\}N$

FINE DELLA PARTE ORGANICA.

INDICE